

Zum Carbencharakter „o-chinoider“ Allene
und
Versuche zur Erzeugung von
Vinylcarbenen aus Vinyldiazoniumsalzen
bzw. geminalen Vinyldiaziden

von
Erich Ackermann
aus Weiden/Opf.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zum Carbencharakter „o-chinoider“ Allene
und
Versuche zur Erzeugung von
Vinylcarbenen aus Vinyldiazoniumsalzen
bzw. geminalen Vinyldiaziden

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Erich Ackermann
aus Weiden/Opf.

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:	7. Oktober 1981
Vorsitzender der Promotionskommission:	Professor Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter:	Professor Dr. R.W. Saalfrank
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. H. Hofmann

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Rolf. W. Saalfrank, danke ich für die ständige Unterstützung durch viele anregende Diskussionen und wertvolle Anregungen sowie für das angenehme Arbeitsklima.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 1979 bis Mai 1981 im Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Herrn Prof. Dr. H.J. Bestmann danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Diplom- und Doktorarbeit.

Herrn Prof. Dr. R. Carrié und Dr. D. Danion von der Universität Rennes danke ich für die Zusammenarbeit in Verbindung mit dem Kapitel der Vinylazide.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. Alexander J. Kos für die Durchführung der MNDO-Rechnungen.

Mein Dank gilt ferner allen Institutsangehörigen, die diese Arbeit durch ihr freundliches Entgegenkommen und ihre tatkräftige Hilfe ermöglicht haben. Frau I. Meloch, Frl. Jäger, Herrn Prof. Dr. K. Geibel und Herrn Dr. E. Wilhelm bin ich für die Aufnahme unzähliger Kernresonanzspektren verbunden sowie Herrn Prof. Dr. R. Weiß für anregende Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
0. Ausgangspunkt und Zielsetzung	
1. Teil I - Theoretische Grundlagen	1
1.1 Ambiphile Carbene	1
1.2 Ambiphilie "push-pull"substituierter Allene	5
1.3 Zur Cyclopropyriden-Allen-Umlagerung	8
2. Spezieller Teil - Eigene Arbeiten	12
2.1 Synthese und Dimerisierung o-chinoider Donor-Akzeptor-substituierter Allene	12
2.2 Zur Bildung der Dimeren	14
2.3 Spektroskopische Befunde und ihre Interpretation	18
2.4 Saure Hydrolyse der Z- und E-5,5'.7.7'-Tetra-tert- butyl-2.2.2'.2'- tetraethoxy- $\Delta^{3,3'}$ (2H,2'H)-bi- [benzofurane]	20
2.5 Abfangreaktionen des o-benzochinoiden Donor- Akzeptor-Allens $\underline{\underline{30a}}$ mit Triphenylphosphan	23
3. Teil II - Theoretische Grundlagen	26
3.1 Einleitung	26
3.1.1 Darstellung ungesättigter Carbene	26
3.1.2 1.2-Verschiebung bei geeignet substituierten Alkyliidenen	30
3.1.3 Die O/C(CN) ₂ -Analogie	35
4. Spezieller Teil - Eigene Arbeiten	38
4.1 Versuche zur Synthese von 2.2-Diethoxy-diazoallen Allgemeine Methode zur Darstellung von 1H-1,2,3-Triazolen	38

	Seite
4.2	Geminale Vinylldiazide: Synthese und Reaktivität 47
4.2.1	2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester 50
4.2.2	Thermische Zersetzung von 2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester 53
4.2.3	Abfangreaktionen des N-Cyanimido-mesoxalsäuremethylesternitrils mit α -Naphthylamin und 2,3-Dimethylbutadien 56
4.2.4	4 H-Triazole aus 2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester und primären Aminen 59
4.2.5	4-Cyano-5-methoxy-isoxazol-3-ylimino-triphenylphosphoran aus 2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester und Triphenylphosphan 66
4.2.6	Photochemisches Verhalten von 2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester 70
5.	MNDO-Berechnungen 72
5.1	Thermischer Zerfall 74
5.2	Photochemischer Zerfall 83
6.	Experimenteller Teil 85
6.0	Vorbemerkungen 85
6.1	Synthese der Ausgangsverbindungen 86
6.1.1	(2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran 86
6.1.2	Darstellung der Vinylldiazoniumsalze 89
6.1.3	2,2-Dichlor-1-cyan-acrylsäuremethylester 90
6.2	Darstellung der Z/E-Dimeren 92
6.2.1	Saure Hydrolyse der Z/E-Dimeren 93
6.2.2	Abfangreaktion mit Triphenylphosphan 94
6.3	Darstellung der 1H-1,2,3-triazole 96

6.3.1	5-Ethoxy-1H-1,2,3-triazole	96
6.3.2	4-(4-Nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1,2,3-triazole	100
6.4	Geminales Vinyl Diazid	105
6.4.1	Thermische Zersetzung in Methanol	105
6.4.2	Abfangreaktionen des N-Cyanimido- mesoxalsäuremethylesternitrils	106
6.4.3	4H-Triazole	108
6.4.4	Umsetzung mit Triphenylphosphan	109
6.4.5	Photochemisches Verhalten	110
7.	Zusammenfassung und Ausblick	111
8.	Literaturverzeichnis	128

0. Ausgangspunkt und Zielsetzung

Ersetzt man in einem ambiphilen Carben den Donorsubstituenten durch ein stabilisiertes Anion und den Akzeptorsubstituenten durch ein stabilisiertes Kation, so gelangt man zu einem dipolaren Carben, das man auch als Allen betrachten kann. Für derartige "push-pull"-substituierte Allene erwartet man nun ebenfalls Ambiphilie, d.h. nucleophilen und elektrophilen Charakter ihres Zentralatoms C-2. Darüber hinaus sollten diese Allene aber auch carbenähnliche Reaktionen eingehen können.

Aufgrund eines erheblichen Gewinns an Aromatisierungsenergie beim Übergang Allen/Carben sollten o-benzochinoide Donor-Akzeptor-Allene ausgeprägten Carbencharakter aufweisen. Ziel von Teil I der vorliegenden Arbeit war es, derartige o-benzochinoide Donor/Akzeptor-Allene darzustellen und ihr Reaktionsverhalten zu studieren.

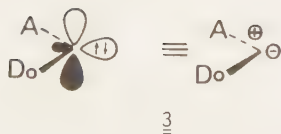
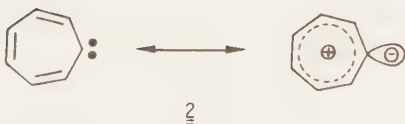
Carbene sind gut untersuchte reaktive Zwischenstufen und finden bereits seit langem in der Organischen Synthese äußerst vielseitige Verwendung. Bisher wurde zwar über Beispiele der ersten Glieder homologer ungesättigter Carbene berichtet, Eigenschaften und präparative Anwendungsmöglichkeiten dieser Carbene sind jedoch weitgehend unerforscht. Noch weniger ist über heterosubstituierte bzw. funktionalisierte ungesättigte Carbene bekannt. Aufgrund der $O/C(CN)_2$ -Analogie kann Dicyanovinyliden als CO-Equivalent aufgefaßt werden und ist daher von besonderem Interesse.

In Teil II dieser Arbeit stellt sich nun die Frage, ob ausgehend von 2,2-Diethoxy-1-ethendiazonium-hexachloroantimonat durch Deprotonierung über das korrespondierende Diazoallen ein Einstieg in die Chemie des Diethoxyvinylidens möglich ist. Außerdem sollten geminale Vinylidiazide erstmals dargestellt und als potentielle Vorstufen Akzeptor-substituierter Ethenylidencarbene untersucht werden.

1. Teil I - Theoretische Grundlagen

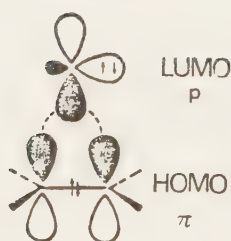
1.1. Ambiphile Carbene

Elektrophile ¹⁻⁶⁾ bzw. nucleophile ⁷⁻¹²⁾ Carbene, wie z.B. Cyclopentadienyliden (1) und Cycloheptatrienyliden (2), reagieren bevorzugt mit elektronenreichen bzw. elektronenarmen Olefinen ^{13, 14)} unter Bildung von Cyclopropanen; während Donor-Akzeptor-substituierte ^{*)} Carbene 3, sogenannte ambiphile Carbene wie beispielsweise Methoxychlormethylen, sowohl mit elektronenreichen als auch mit elektronenarmen Olefinen glatt Cyclopropanderivate ¹⁵⁻¹⁷⁾ liefern. Vereinfacht kann man das Singulett ambiphiler Carbene daher als 1,1-Dipol betrachten.

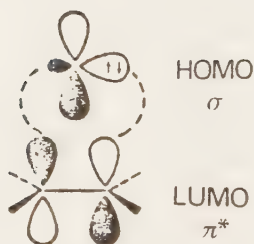


*) Do = insgesamt elektronenliefernder Substituent
A = insgesamt elektronenziehender Substituent

Nach der Grenzorbitaltheorie erfolgt die Addition eines Singulett-Carbens an ein Alken unter gleichzeitiger Wechselwirkung zwischen dem LUMO des Carbens und dem HOMO des Alkens auf der einen Seite (Abb. 1A) und dem HOMO des Carbens und dem LUMO des Alkens auf der anderen Seite (Abb. 1B).



(A)



(B)

Abb. 1: Grenzorbitalbetrachtung der Addition eines Singulett-Carbens an ein Alken.

Bei der Addition eines elektrophilen Carbens an ein einfaches Alken dominiert von diesen beiden Wechselwirkungsmöglichkeiten die Wechselwirkung LUMO Carben / HOMO Alken (Abb. 2A) und bei der Addition eines nucleophilen Carbens die Wechselwirkung HOMO Carben / LUMO Alken (Abb. 2B). Führen die HOMO's und LUMO's eines Carbens und eines einfachen Alkens zu vergleichbaren Wechselwirkungen für beide Orbitalkombinationen, so liegt ein ambiphiles Carben vor (Abb. 2C).

Durch die Einführung von Donor-Substituenten in das Alken geht durch Anheben der HOMO's und LUMO's des Alkens der Fall (C) in den Fall (A) über, während durch die Einführung von Akzeptor-Substituenten durch Absenken der HOMO's und LUMO's des Alkens der Fall (C) in den Fall (B) überführt wird.

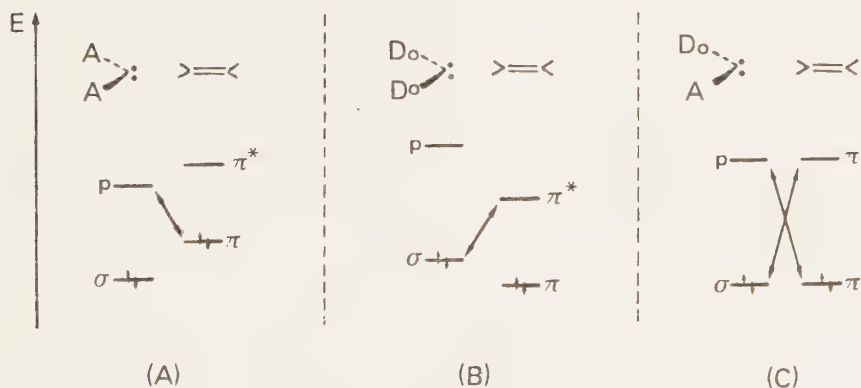


Abb. 2: Orbitalschemata für die Addition von Carbenen an Alkene

A) elektrophiles Carben; B) nucleophiles Carben;

C) ambiphiles Carben.

Da absolute Reaktionsgeschwindigkeiten bisher nur für wenige Carbenadditionen an Alkene bestimmt werden konnten, muß die "Philie" der Carbene zur üblicherweise ermittelten Selektivität¹⁸⁾ in Bezug gesetzt werden. Eine graphische Darstellung der Selektivität eines ambiphilen Carbens, in der die auf den Standard Ethylen bezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gegen das Ionisationspotential der Alkene aufgetragen würde, sollte zu einem U-förmigen Kurvenverlauf mit einem Minimum beim Ethylen führen, wie ihn Abb. 3 schematisch zeigt. In der Tat konnte für das ambiphile

Methoxychlormethylen elektrophile Selektivität gegenüber elektronenreichen Olefinen einerseits und nukleophile Selektivität gegenüber elektronenarmen Olefinen andererseits nachgewiesen werden ¹⁹⁾.

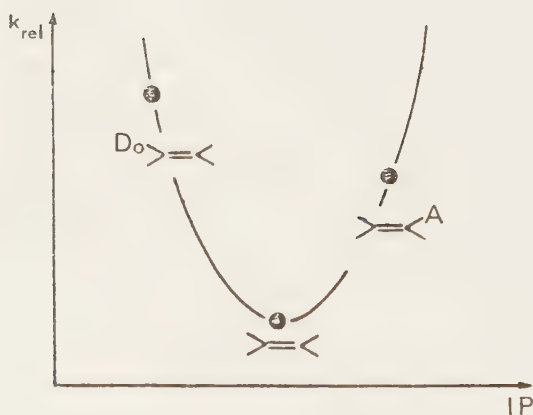
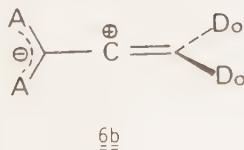
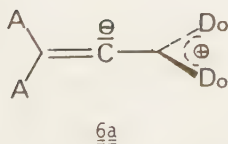
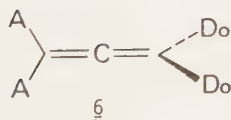
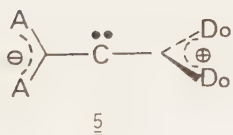
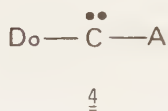


Abb. 3: Erwartete Abhängigkeit der relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{rel} der Cyclopropanierung eines amphiphilen Carbens vom Ionisationspotential IP der Alkene (i). Standard: Ethylen ($k_{rel} = k_i/k_0$).

1.2. Ambiphilie "push-pull"-substituierter Allene

Ersetzt man in einem ambiphilen Carben 4²⁰⁾ den Donorsubstituenten (Do) durch ein stabilisiertes Anion und den Akzeptorsubstituenten (A) durch ein stabilisiertes Kation, so gelangt man zu einem dipolaren Carben 5, das man auch als Allen 6 betrachten kann. Für derartige "push-pull"-substituierte Allene 6 erwartet man nun ebenfalls Ambiphilie, d.h. nucleophilen und elektrophilen Charakter ihres Zentralatoms C-2. Darüber hinaus sollten die Allene 6 aber auch carbenähnliche Reaktionen eingehen können.

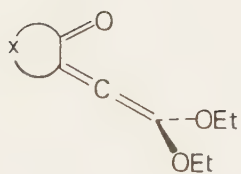


Zwei Prototypen "push-pull"-substituierter Allene verkörpern das Cyclopropenyliden-cyclopentadienyliden-methan (7) und das Cyclopentadienyliden-cycloheptatrienyliden-methan (8). Diese Verbindungen lassen sich durch polare Grenzstrukturen beschreiben, die jeweils ein HÜCKEL-aromatisches $(4n + 2)$ π -System entgegengesetzter Polarität enthalten. Die Allene 7 und 8 konnten bis jetzt jedoch noch nicht dargestellt werden.

Das einzige bisher synthetisierte Allen dieser Art, das (Fluoren-9-yliden)-(dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yliden)-methan, zeigt allerdings keine der Eigenschaften, die nach den vorstehenden Überlegungen zu erwarten wären, was sicher auf die Benzo-Anellierung zurückzuführen ist ²¹⁾.



Die vorhergesagten Eigenschaften Donor-Akzeptor-substituierter Allene wurden schließlich überzeugend durch die kürzlich dargestellten 1.1-Diethoxy-3-acyllallene 9a-g ²²⁾ und das 1.1-Diethoxy-4.4.4-trifluor-3-(trifluormethyl)-1,2-butadien (10) ²³⁾ bestätigt.



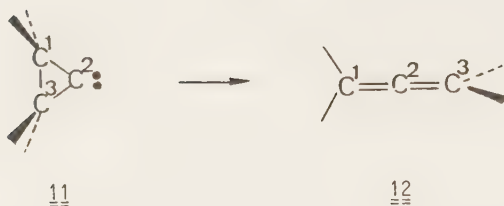
9

	a	b	c	d	e	f	g
x							



10

1.3. Zur Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung



Die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung ($\text{11} \longrightarrow \text{12}$) gehört zu den Standardmethoden der Allensynthese²⁴⁾. Zunächst nur für die Darstellung acyclischer Allene angewandt, wird sie neuerdings mit Erfolg auch zur Synthese selbst gespannter cyclischer Allene wie 1.2.5-Cycloheptatrien (13) bzw. 1.2.6-Cyclononatrien (14)^{26, 27)} eingesetzt.



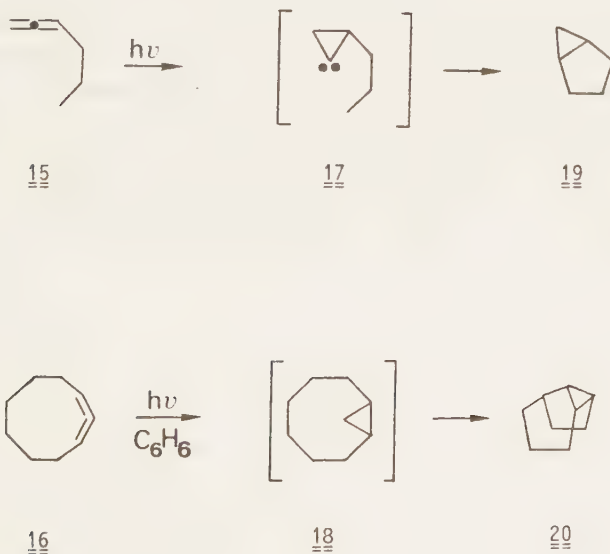
13



14

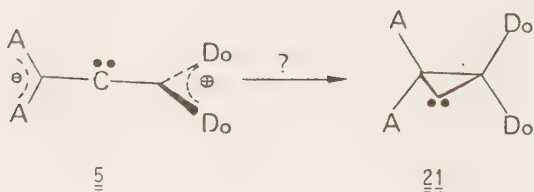
Nach aktuellen ab-initio-SCF-Rechnungen²⁸⁾ kostet der Übergang vom Singulett-Cyclopropyliden zum Singulett-Allen etwa 18 kcal/mol (= 75 kJ/mol). Insgesamt soll der Prozeß mit ca. 74 kcal/mol (= 310 kJ/mol) exotherm

sein. Die Energiebarriere der entsprechenden Umwandlung von Triplet-Cyclopropyliden in ein gewinkeltes, planares Triplet-Allen beträgt etwa 19 kcal/mol (= 79 kJ/mol). Der Gesamtprozeß wird als um 37 kcal/mol (= 155 kJ/mol) exotherm errechnet. Wichtigstes Ergebnis dieser Berechnungen ist, im Gegensatz zu älteren Untersuchungen, das Auffinden eines lokalen Energieminimums für das Cyclopropyliden. Dadurch scheint eine Rückreaktion Allen-Cyclopropyliden ($\underline{12} \longrightarrow \underline{11}$) möglich. Bisher gibt es hierfür jedoch nur wenige Beispiele. Neben anderen Produkten erhält man bei der photochemischen Isomerisierung der Allene $\underline{15}$ und $\underline{16}$ über die Cyclopropylidene $\underline{17}$ und $\underline{18}$ das Bicyclo[3.1.0]hexan ($\underline{19}$) bzw. das Tricyclo[4.3.0.0^{2.9}]nonan ($\underline{20}$) (29).

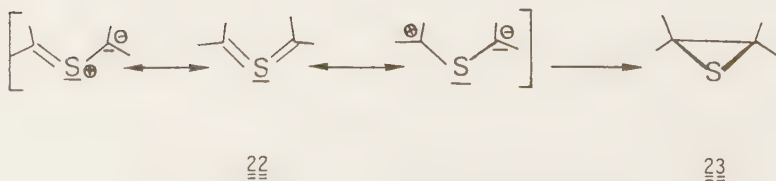


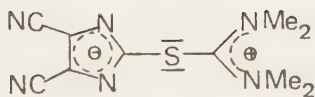
Nach einer vereinfachten Betrachtungsweise erwartet man aufgrund der dipolaren Grenzstruktur $\underline{5}$ und der daraus resultierenden erniedrigten Rotationsbarriere für Donor-Akzeptor-Allene die Möglichkeit eines Ladungsaus-

gleichenden Ringschlusses zum entsprechenden Cyclopropyliden 21.



Die den Allenen formal analogen Thiocarbonyl-Ylide ³⁰⁾ 22 treten in der Regel nur als unbeständige, nicht isolierbare Vorstufen der Thiirane 23 auf. Die Thiiranbildung ist jedoch dann ausgeschlossen, wenn geeignete Nachbargruppen den Elektronendichteunterschied am α - und α' -Kohlenstoffatom entscheidend verringert. Eine derartige Stabilisierung durch "push-pull"-Substitution führt zu isolierbaren Thiocarbonyl-Yliden mit ausgeprägtem Betain-Charakter, wie beispielsweise dem 1,3-Diazacyclopentadien-Derivat 24 ³¹⁾.





24

Aus den oben genannten Gründen ist auch bei Donor-Akzeptor-substituierten Allenen keine Cyclopropyldenbildung zu erwarten. Im Gegensatz dazu sollten aber o-benzochinoide Donor-Akzeptor-Allene aufgrund eines erheblichen Gewinns an Aromatisierungsenergie beim Übergang Allen 25/Carben 26 und der Möglichkeit, ein Fünfringcarben anstelle eines gespannten Dreiringcarbans bilden zu können, ausgeprägten Carbencharakter aufweisen. Ziel von Teil I der vorliegenden Arbeit war es, derartige o-benzochinoide Donor-Akzeptor-Allene darzustellen und ihr Reaktionsverhalten zu studieren.



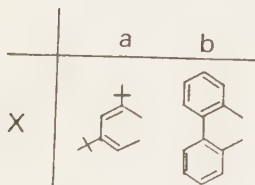
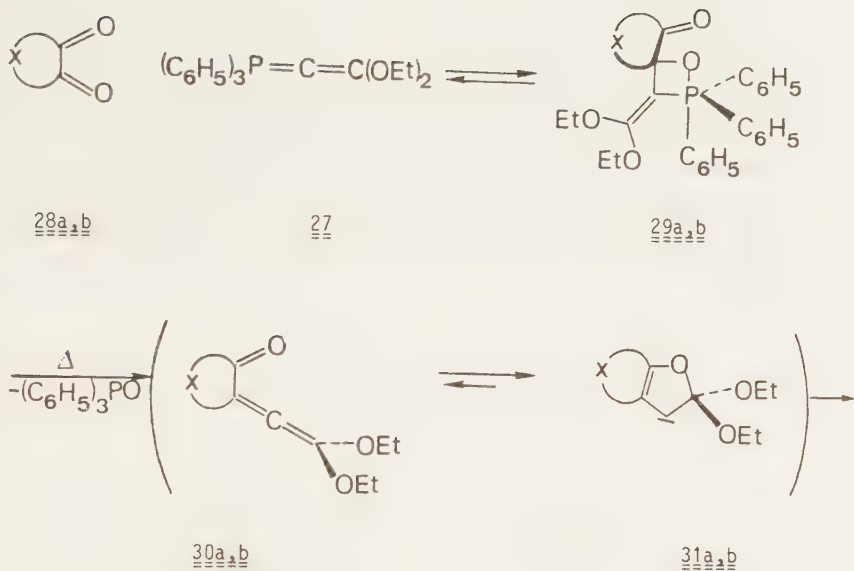
2. Spezieller Teil - Eigene Arbeiten

2.1. Synthese und Dimerisierung o-chinoider Donor-Akzeptor-substituierter Allene

Nachdem ausgehend von 9.10-Phenanthrenchinon 28b bereits früher ³²⁾ Z- und E-2,2,2',2'-Tetraethoxy- $\Delta^{3,3'}$ (2H,2'H)-bi[phenanthro[9.10-b]furane](32b) erhalten wurden, war von großem Interesse, ob auch o-Benzochinone entsprechende Reaktionsprodukte bilden würden. Nach anfänglichen Mißerfolgen bei Versuchen mit einer Reihe von o-Chinonen führte 3,5-Di-tert-butyl-o-benzochinon (28a) überraschend glatt zum Ziel.

Bei der Umsetzung des (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphorans (27) mit den o-Chinonen 28 entstehen zunächst die Oxaphosphetane 29 ^{33, 34)}. Während 29a unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden kann, erhält man 29b ³⁵⁾ bei -60°C in Form grünlich-grauer Kristalle, die nach dem Trocknen bei -40°C bequem aufbewahrt werden können. Die Charakterisierung von 29b als Derivat des fünfbindigen Phosphors gelingt mit Hilfe der $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.*) Der δ -Wert von -66.5 ppm zeigt Pentakoordination am Phosphor ³⁶⁾ an. Die Oxaphosphetane 29 sind thermisch sehr instabil und liefern unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid intermediär die o-chinoiden Donor-Akzeptor-Allene 30. Wir nehmen an, daß diese Allene mit den Carbenen 31 im Gleichgewicht stehen, die dann spontan zu den diastereomeren Olefinen 32 (Z/E = 1:8) dimerisieren.

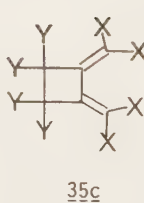
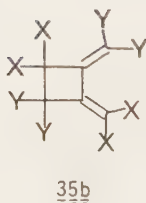
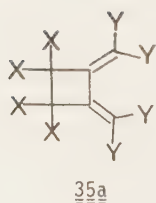
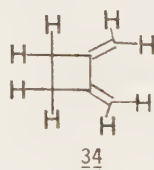
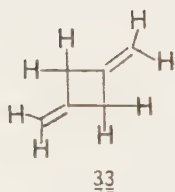
*) $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: ^1H -entkoppelt



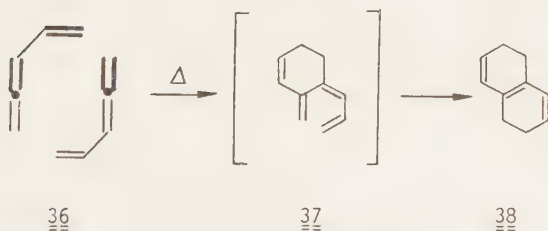
2.2. Zur Bildung der Dimeren

Allen selbst ³⁷⁾ dimerisiert thermisch in einer $[2+2]$ -Cycloaddition über "end-center"-Verknüpfung zum 1,3-Dimethylencyclobutan (33) und über "center-center"-Verknüpfung zum 1,2-Dimethylencyclobutan (34) im Verhältnis 15:85. Bei allen substituierten Allenen hingegen wurden bisher nur durch "center-center"-Verknüpfung gebildete Dimere gefunden ³⁸⁾.

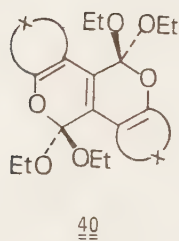
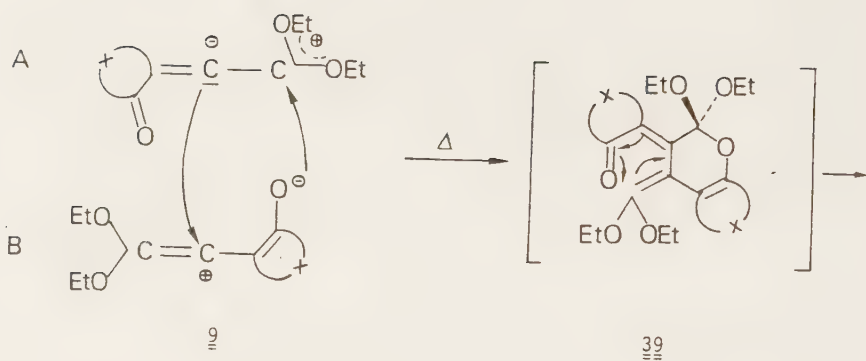
Bei Allenen des Substitutionsmusters $X_2C_3Y_2$ sind prinzipiell drei Variationsmöglichkeiten gegeben, die zu den 1,2-Dimethylencyclobutanderivaten 35 führen.



Noch recht wenig untersucht sind Allendimerisierungen, die unter Beteiligung der Substituenten ablaufen. Für das 1.2.4-Pentatrien (Vinylallen) (36) wurde beispielsweise erst kürzlich gezeigt ³⁹⁾, daß es bei 170°C zu mindestens sieben C₁₀H₁₂-Kohlenwasserstoffen, darunter 1.2.5.6-Tetrahydronaphthalin (38), dimerisiert. Es entsteht sehr wahrscheinlich durch DIELS-ALDER-Reaktion und anschließende elektrocyclische Umlagerung des intermediär gebildeten Hexatriens 37 ⁴⁰⁾.



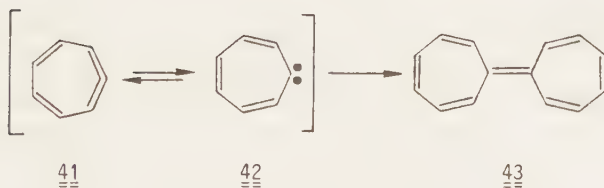
Die Dimerisierung der 1.1-Diethoxy-3-acyllallene 9 wird durch 1,4-dipolare Cycloaddition des α , β -ungesättigten Ketosystems eines Allenmoleküls an die ketenacetalische Doppelbindung eines zweiten erklärt ³²⁾. Dabei entstehen intermediär zunächst die fixierten s-Z, α , β -Z, s-Z-Pentadienone 39, die in einer elektrocyclischen Reaktion spontan in die korrespondierenden 2H-Pyrane 40 übergehen.



	a	b	c	d	e	f	g
x							

Grundsätzlich anders dimerisieren die o-chinoiden Donor-Akzeptor-Allene 30 (s. S. 12 ff), die monomer nicht isoliert werden können. Die entstehenden Z/E-isomeren Olefine 32 sind zumindest formal Dimere der Carbene 31, wobei aber ein polarer Mechanismus für ihre Entstehung nicht völlig ausgeschlossen werden kann.

Eine spontane Dimerisierung zum Olefin (Heptafulvalen) 43 wird auch vom Cycloheptatetraen 41 berichtet, das ebenfalls mit seiner valenzisomeren Carbenform 42 im Gleichgewicht stehen soll. Die Bildung des Dimeren 43 wird auf einen Mechanismus mit geringer Aktivierungsenergie zurückgeführt ⁴¹⁾.



2.3. Spektroskopische Befunde und ihre Interpretation

Die Z/E-Isomere 32a weisen auch bei tiefen Temperaturen keinerlei NMR-spektroskopische Besonderheiten auf, die eine Abweichung dieser Moleküle von der Punktgruppe C_{2v} bzw. C_{2h} andeuten würden.

Dagegen sind die Z/E-Isomere 32b aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen um die olefinische Doppelbindung verdreht und haben beide C_2 -Symmetrie. Dieser Befund wurde eindeutig durch eine Röntgenstrukturanalyse des E-Isomers 32b bestätigt ³⁵⁾.

Da sich die Spektren der Z/E-Isomere 32a weitgehend ähneln, sollen hier stellvertretend nur die Spektren des Z-Isomers (spektrale Daten des E-Isomers s. exp. Teil) diskutiert werden.

Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak bei $m/e = 636$. Das Infrarotspektrum weist Banden bei 1380 cm^{-1} und 1355 cm^{-1} auf, die der tert-Butyl-Gruppe zugeordnet werden; die (C-O) Valenzschwingung erscheint bei 1150 cm^{-1} . Aus Symmetriegründen zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 4) nur zwei Singulets bei $\delta = 1.16$ (s, 18H) und $\delta = 1.23$ (s, 18H), die den tert-Butyl Gruppen zugeordnet werden. Die zwölf Methylenprotonen ergeben ein Triplet bei $\delta = 1.16$ (t, 12H). Die diastereotopen Methylenprotonen fallen zufällig zu einem Quartett bei $\delta = 3.78$ (q, 8H) zusammen. (Das ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 weist ebenfalls nur ein Quartett auf.) Die verbleibenden Dubletts bei $\delta = 7.16$ (d, 2H) und $\delta = 7.7$ (d, 2H) mit der Kopplungskonstante $J_{\text{H}^a\text{H}^b} = 2\text{ Hz}$ werden den aromatischen, paarweise identischen Wasserstoffatomen $\text{H}^a/\text{H}^{a'}$ und $\text{H}^b/\text{H}^{b'}$ zugeteilt.

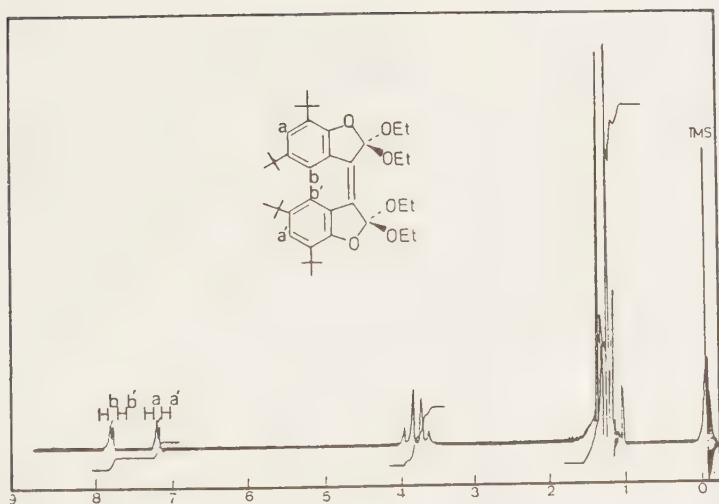


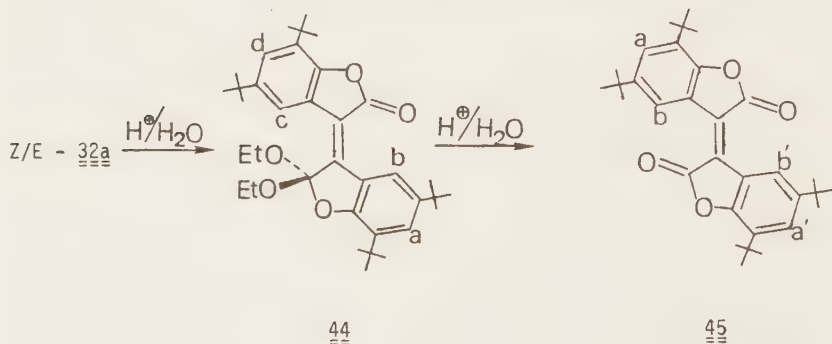
Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Z-Isomeren 32a

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ^{*)} zeigt vierzehn Signale. Eine teilweise Zuordnung wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum ^{*)} möglich. In der Reihenfolge von hohem nach tiefem Feld sind wie folgt zu beobachten: ein Signal für vier Methyl-C-Atome der Ethoxy-Gruppen (15.32), zwei Signale für zwölf Methyl-C-Atome der vier tert-Butyl Gruppen (31.82 und 29.42), zwei Signale für vier quartäre C-Atome der vier tert-Butyl Gruppen (34.24 und 34.76), ein Signal für vier O-Methylen-C-Atome (59.63) und acht Signale für zwei Ortho-ester-C-Atome, zwölf Aromaten- und zwei Olefin-C-Atome (117.82, 123.91, 124.28, 125.79, 130.56, 192.29, 141.97 und 155.49).

^{*)} $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: ^1H -entkoppelt
 ^{13}C -NMR: ^1H -off resonance

2.4. Saure Hydrolyse der Z- und E-5',7,7'-Tetra-tert-butyl-2,2,2'-tetraethoxy- $\Delta^{3,3'}$ (2H,2'H)-bi[benzofurane] (32a)

Bei der vorsichtigen sauren Hydrolyse des Z- bzw. E-Orthoesters 32a ⁴²⁾ entsteht aufgrund einer gleichzeitig säurekatalysierten Z/E-Isomerisierung in beiden Fällen nur das thermodynamisch stabilere Monolacton 44. Dieses geht schließlich unter schärferen Bedingungen quantitativ in das Bislacton 45 über. Sehr unübersichtlich verläuft dagegen die saure Hydrolyse von 32b, die mindestens zu vier Produkten führt, deren Konstitution noch nicht eindeutig gesichert ist.



Das Monolacton 44 wurde spektroskopisch identifiziert. Der Molekülpeak erscheint im Massenspektrum bei $m/e = 562$. Das IR-Spektrum zeigt zwei starke Banden bei 1760 cm^{-1} ($C=O$) und 1580 cm^{-1} ($C=C$). Das Protonenresonanzspektrum weist zufällig für die vier tert-Butyl Gruppen zwei Singulets bei $\delta = 1.16$ (s, 18H) und $\delta = 1.36$ (s, 18H) auf. Erwartungsgemäß zeigen die diastereotopen Methylenprotonen der zwei Ethoxygruppen ein Multipllett bei $\delta = 4.0 - 3.53$ (m, 4H) und die sechs Methylprotonen ein Triplett bei $\delta = 1.16$ (t, 6H). Im aromatischen Bereich sind

für die vier nicht identischen Wasserstoffatome H^a , H^b , H^c , H^d vier Dubletts zu finden. Die Protonen H^a und H^d ergeben die Dubletts bei $\delta = 7.33$ und $\delta = 7.43$ (das Proton H^d ist in Konjugation zur Carbonylgruppe und daher nach tieferem Feld verschoben), während aufgrund von Anisotropieeffekten⁴³⁾ der Carbonylgruppe das Dublett des Wasserstoffatoms H^b bei $\delta = 9.16$ erscheint. H^c wird bei $\delta = 8.5$ registriert. ($^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Daten siehe exp. Teil).

Im Massenspektrum des Bislactons 45 findet man das Molekülion bei $m/e = 488$. Das Infrarotspektrum weist eine intensive Bande bei 1750 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) auf. Dem Protonenresonanzspektrum sind die Signale bei $\delta = 1.37$ (s, 18H) und $\delta = 1.43$ (s, 18H) der tert-Butyl Gruppen sowie die Dubletts bei $\delta = 7.53$ und $\delta = 9.07$ der paarweise identischen aromatischen Protonen $H^a/H^{a'}$ und $H^b/H^{b'}$ zu entnehmen. Die Zuordnung der Signale der Protonen $H^b/H^{b'}$ ergibt sich aus dem Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe.

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 5) ergibt die aufgrund der Punktsymmetrie (C_{2h}) erwarteten zwölf Signale. Die Zordnung wird durch die chemische Verschiebung und das ^{13}C -NMR-Spektrum ermöglicht. In der Reihenfolge von hohem nach tiefem Feld sind zu beobachten: zwei Signale für die zwölf Methyl-C-Atome der vier tert-Butyl Gruppen (30.03 und 29.63), zwei Signale für die vier quartären C-Atome der tert-Butyl Gruppen (30.03 und 29.63), sieben Signale für aromatische und olefinische C-Atome (122.79, 123.92, 129.15, 129.16, 132.59, 146.70, 151.73) und ein Signal für die zwei Lacton-C-Atome (167.29).

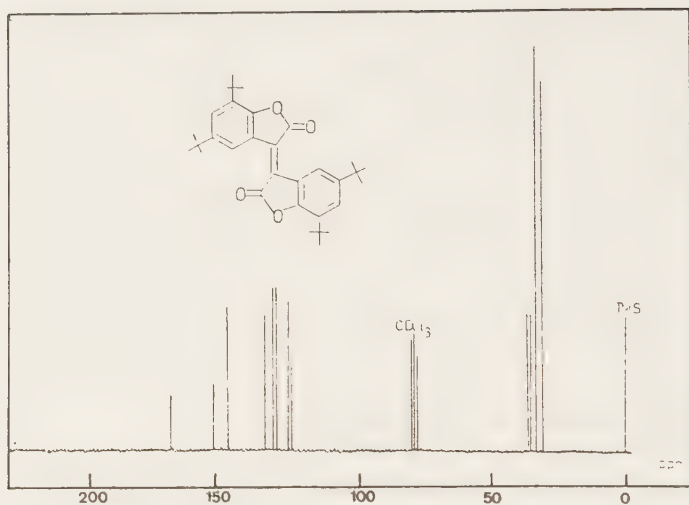
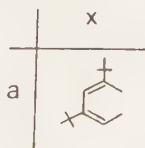
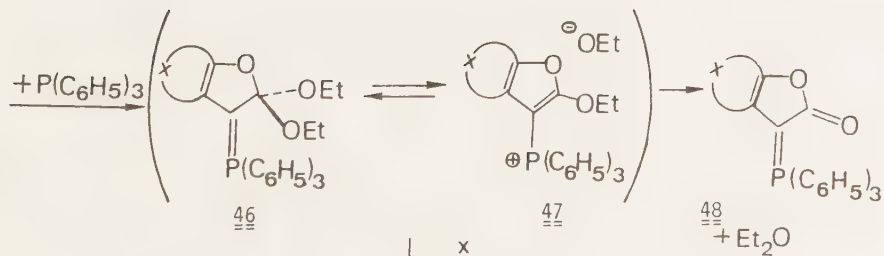
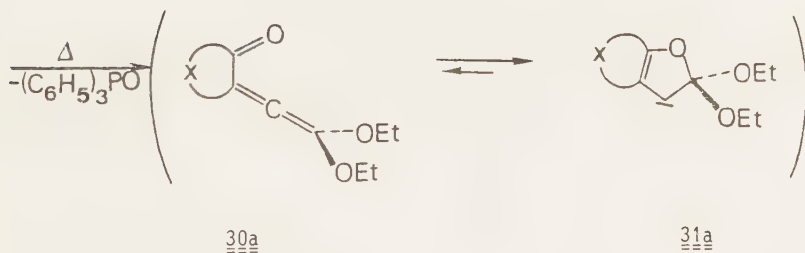
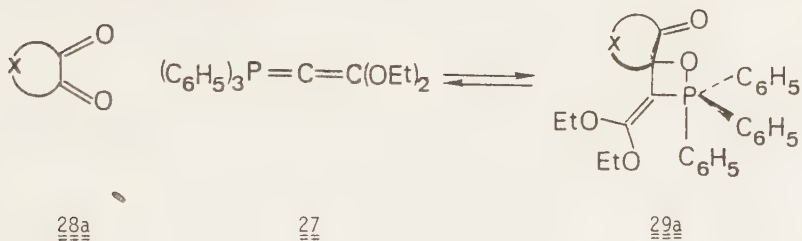


Abb. 5: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Dilactons 45

2.5. Abfangreaktionen des o-benzochinoiden Donor-Akzeptor-Allens 30a mit Triphenylphosphan



Nimmt man die Thermolyse des Oxaphosphetans 29a in Gegenwart von Triphenylphosphan vor, so entsteht intermediär zunächst das Orthoesterphosphoran 46. Dieses stabilisiert sich über das Phosphonium-ethylat 47 unter Eliminierung von Ether zu dem Phosphoran 48.

Die Bildung der Phosphorane 46 erfolgt wahrscheinlich wie die der Dimeren 32a (s. S. 12 ff) über das Carben 31a, das aus dem intermediär auftretenden o-benzochinoiden Allen 30a entsteht.

Weitere Abfangreaktionen der durch langsame thermische Zersetzung des Oxaphosphetans 29a erzeugten reaktiven Zwischenstufen 30a/31a mit Cyclohexen, Phenylisocyanat, Schwefelkohlenstoff, elementarem Schwefel und Ethanol sind bisher mißlungen. Bis auf das oben genannte Beispiel war die Dimerisierung immer die weitaus schnellste Reaktion. Besonders bei der Reaktion mit Ethanol machte sich die Rückreaktion Oxaphosphetan 29a 3.5-Di-tert-butyl-o-benzochinon (28a) + (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (27) stark bemerkbar.

Das Phosphoran 48 (Punktsymmetrie C_s) wurde mit spektroskopischen Methoden identifiziert. Im Massenspektrum findet sich das Molekülion bei $m/e = 506$.

Im Infrarotspektrum ist die Bandenlage bei 1680 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) hervorzuheben.

Das Protonenresonanzspektrum weist neben den beiden Singulets der tert-Butyl Gruppen bei $\delta = 1.0$ (s, 9H) und $\delta = 1.47$ (s, 9H) zwei Dubletts der Protonen H^a bei $\delta = 5.49$ (d, 1H) und H^b bei $\delta = 6.82$ (d, 1H) sowie ein Multiplett der fünfzehn aromatischen Protonen des Triphenylphosphansystems bei $\delta = 7.16 - 8.0$ (m, 15H) auf.

Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Signale gelingt mit Hilfe eines off resonance-entkoppelten Spektrums unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebung und der $^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}$ -Kopplung.

In der Reihenfolge von hohem nach tiefem Feld sind zu beobachten: zwei Signale für die sechs Methyl-C-Atome der zwei tert-Butyl Gruppen (31.62 und 29.71); zwei zusammenfallende Signale für die quartären C-Atome der tert-Butyl Gruppen (34.34); ein Signal des Ylid-C-Atoms (47.24, d, $^1J_{PC} = 137.33$ Hz); zehn Signale für aromatische C-Atome (109.27, 113.64, C^G), (123.42, d, $^1J_{PC} = 92$ Hz, C^D), (129.16, d, $^3J_{PC} = 12.82$ Hz, C^B), (130.77, C^H), (131.70, d, $^2J_{PC} = 13.47$ Hz, C^F), (133.12, d, $^4J_{PC} = 3.05$ Hz, C^C), (133.97, d, $^2J_{PC} = 10.38$ Hz, C^A), (143.28, C^H), (145.03, d, $^3J_{PC} = 15.87$ Hz, C^I); ein Signal des Lacton-C-Atoms (172.21, d, $^2J_{PC} = 18.93$ Hz).

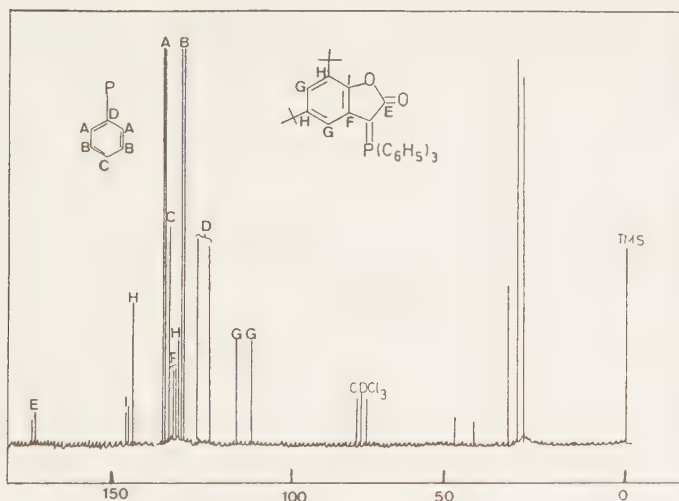


Abb. 6: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3) der Verbindung 48

*) Aufgrund der kleinen Kopplungskonstante ist dieses Signal in Abb. 6 nur als eine Linie zu sehen.

3. Teil II - Theoretische Grundlagen

3.1.0 Einleitung

Carbene 49 sind gut untersuchte reaktive Zwischenstufen und finden bereits seit langem in der organischen Synthese äußerst vielseitige Verwendung ^{44, 45}).

Bisher konnten zwar Beispiele der ersten Glieder der homologen ungesättigten Carbene 50 (Alkylidencarben 50a (n = 0), Alkenylidencarben 50b (n = 1), Alkadienylidencarben 50c (n = 2) und Alkatetraenylidencarben 50e (n = 4)) synthetisiert werden ^{46 - 49}), Eigenschaften und präparative Anwendungsmöglichkeiten dieser Carbene sind jedoch noch weitgehend unerforscht.



49



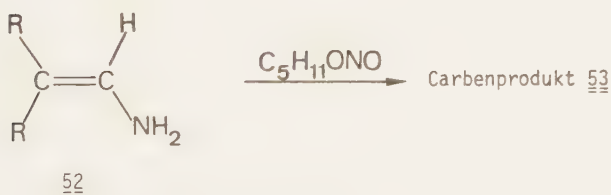
50 : n=0-∞

3.1.1 Darstellung ungesättigter Carbene

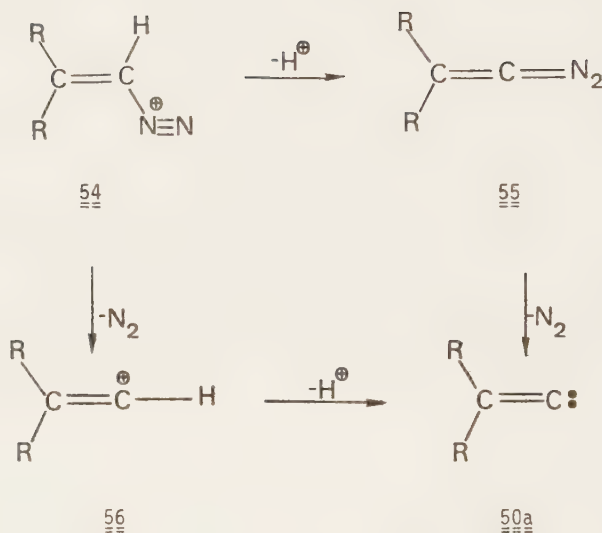
Die am häufigsten angewandte Methode zur Darstellung von Alkylidencarbenen 50a ist die α-Eliminierung. Dabei werden 1-substituierte Olefine 51 bei tiefen Temperaturen mit starken Basen umgesetzt ^{50 - 52}).



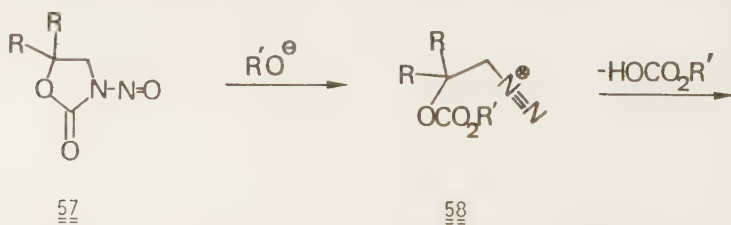
Von einigen Vinylaminen 52 wird berichtet, daß sie bei der Reaktion mit Isoamylnitrit Produkte 53 liefern, die über ungesättigte Carbene 50a entstanden sind (53, 54).

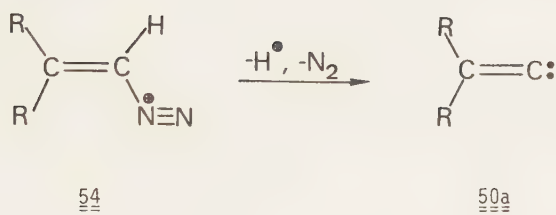


Bei dieser Reaktion erhält man primär Vinylldiazoniumionen 54, aus denen die Carbene 50a auf zwei verschiedenen Wegen entstehen. Entweder verliert 54 zuerst ein Proton, wobei das instabile Diazoallen 55 gebildet wird, das unter Eliminierung von Stickstoff zerfällt ⁵⁵); oder falls 54 zuerst Stickstoff abspaltet entsteht zunächst das Vinylkation 56, das dann ein Proton abgibt ⁵⁶).



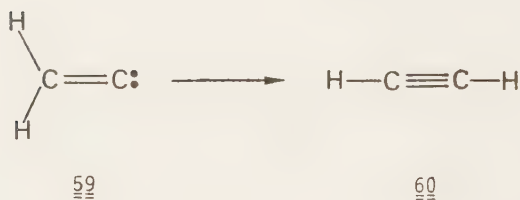
Nachdem Alkylvinylamine 52 nicht allgemein zugänglich sind, bleiben derartige Desaminierungsreaktionen auf Arylvinylamine beschränkt. Eine breiter anwendbare Methode stellt die durch Alkoholat initiierte Zersetzung von N-Nitrosooxazolidonen 57 dar, die über die Zwischenstufe 58 ebenfalls zu Vinylidencarbenen 50a führt ^{57 - 59}).



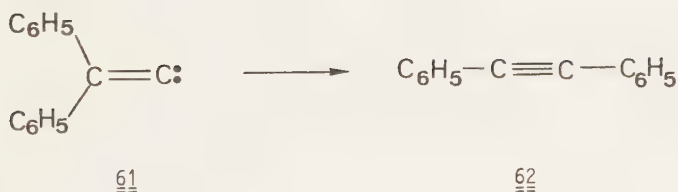


3.1.2 1,2-Verschiebung bei geeignet substituierten Alkylidenen

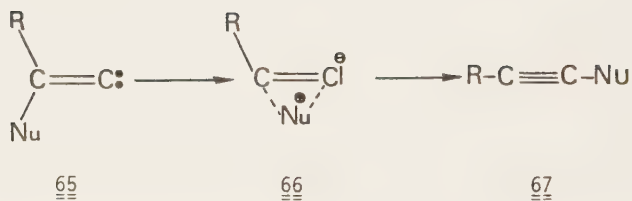
Der einzige Beweis für die Existenz des einfachsten ungesättigten Carbens, Vinyliden (59), stützt sich auf dessen Abfangreaktionen durch SKELL ⁶⁰⁾. Die Umlagerung von 59 durch 1,2-Verschiebung in Acetylen (60) ⁶¹⁾ ist so schnell, daß Vinyliden bisher spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte.



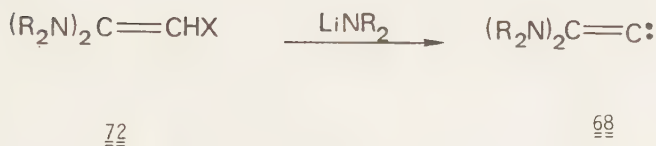
Aus Diphenylvinyliden (61) entsteht durch 1,2-Phenylverschiebung (FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL (FBW)-Umlagerung) Diphenylacetylen (62) und aus Phenylcyanovinyliden (63) Phenylcyanoacetylen (64) (s. S. 31).



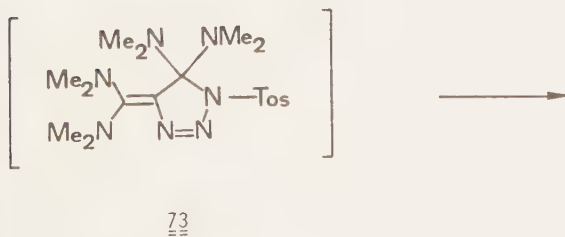
Für die 1,2-Verschiebung eines nucleophilen Restes in dem Carben 65 über die Zwischenstufe 66 zu dem Acetylen 67 prägte VIEHE den Begriff "Onium-Umlagerung". Beispiele hierfür sind die Bildung von Indiaminen 69 aus 68 und der Acetylenthioether 71 aus 70 (s. S. 32) 62, 63).

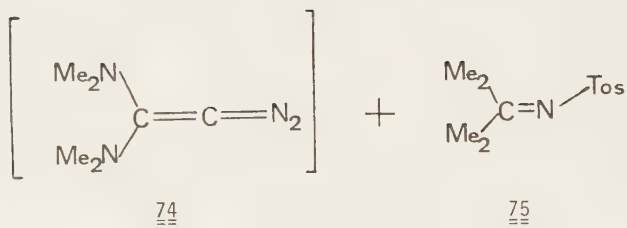


Das Bis-(dialkylamino)-vinyliden 68 wird im allgemeinen durch α -Eliminierung aus den korrespondierenden Halogeniden 72 erzeugt.



Eine weitere Möglichkeit der Bildung von 68 ist die Abspaltung von Stickstoff aus dem Diazoallen 74. Dieses sollte beim Zerfall von 73 neben dem in 60 % Ausbeute erhaltenen Guanidin 75 entstehen, konnte aber bisher nicht nachgewiesen werden ⁶³⁾.





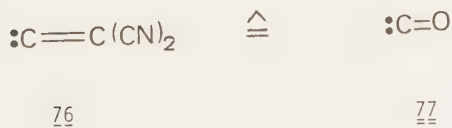
3.1.3 Die O/C(CN)₂-Analogie

Aus der voranstehenden kurzen Übersicht geht hervor, daß es äußerst wünschenswert ist, bessere und allgemeiner anwendbare Methoden zur Darstellung ungesättigter Carbene zu finden. Außerdem könnte die photochemische Erzeugung dieser neuartigen reaktiven Zwischenstufen ihre eindeutige physikalische Charakterisierung in einer Matrix ermöglichen.

Im Vergleich zu alkylsubstituierten ungesättigten Carbenen ist bisher über Heteroatom (O, N, S, Si, Halogen usw.) substituierte ungesättigte Carbene noch weniger bekannt. Entsprechendes gilt für die Substitution mit funktionellen Gruppen (CN, COOMe usw.). Aber gerade diese Carbene verfügen über ein unschätzbares synthetisches Potential.

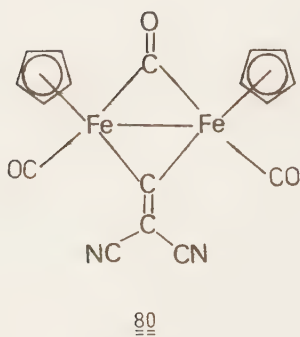
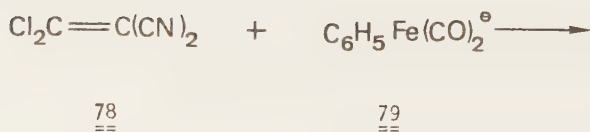
Seit langem ist das Prinzip der Analogie der Strukturelemente $=O$ und $=C(CN)_2$ bei organischen Verbindungen bekannt ⁶⁴⁾.

So betrachtet ist Dicyanovinyliden (76) ein reaktives Syntheton von Kohlenmonoxid (77).

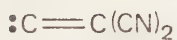


Dies läßt eine Reihe von Metalldicyanovinyliden-Komplexen erwarten, die den gut bekannten Metallcarbonylen entsprechen. Eine Schwierigkeit bei der Synthese einer großen Anzahl derartiger Komplexe besteht jedoch darin, daß Dicyanovinyliden (76) bisher nicht als freier Ligand für die Umsetzung mit geeigneten Übergangsmetallkomplexen zur Verfügung steht.

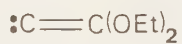
Anstelle des nicht verfügbaren Dicyanovinylidens (76) wurde 1.1-Dichloro-2.2-dicyanoethylen (78) eingesetzt. Dieses liefert bei der Umsetzung mit dem sehr stark nucleophilen Metallcarbonylanion 79 zwar den Dicyanovinylidenkomplex 80, aber nur in sehr geringen Ausbeuten ⁶⁵⁾.



Ziel von Teil II der vorliegenden Arbeit war es daher, nach Synthesen der ungesättigten Carbene Dicyanovinyliden (76) und Diethoxyvinyliden (81) zu suchen.



76



81

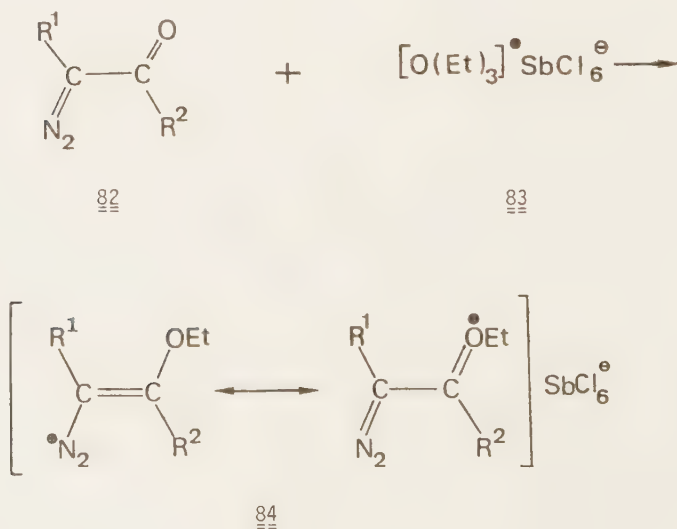
4. Spezieller Teil - Eigene Arbeiten

4.1 Versuche zur Synthese von 2,2-Diethoxy-diazoallen

Allgemeine Methode zur Darstellung von 1H-1,2,3-Triazolen

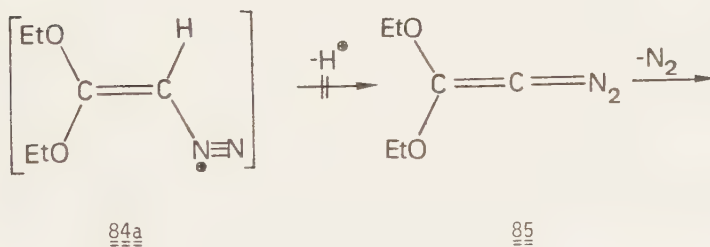
Die Beständigkeit von Diazonium-Ionen nimmt in der Reihenfolge Alkan < Alken < Aren zu. REIMLINGER ⁶⁶⁾ und BOTT ⁶⁷⁾ konnten einige Alkendidiazoniumsalze in festem Zustand isolieren. Diese Salze sind nur mit Anionen starker Säuren (meist SbCl_6^-) existenzfähig; sie reagieren bereits unterhalb Raumtemperatur spontan mit nucleophilen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohole, Carbonsäuren). Alle diese Alkendidiazoniumsalze sind in β -Stellung mit NR_2 , OR oder Halogen substituiert. Versuche, das Ethendidiazonium-Ion als Salz zu isolieren, blieben erfolglos ⁶⁸⁾.

Alkendidiazoniumsalze vom Typ 84 erhält man bei der Umsetzung der entsprechenden Diazoverbindungen 82 mit Triethyloxonium-hexachloroantimonat (83).



	R^1	R^2
A	H	OEt
B	4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	Piperidyl

Versuche zur Synthese des 2,2-Diethoxy-diazoallens (85) durch Deprotonierung von 84a mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak schlugen fehl. Anstelle des durch "Onium-Umlagerung" aus dem Diethoxyvinyliden (81) zu erwartenden Diethoxyacetylen (86) isolierten wir in guten Ausbeuten 5-Ethoxy-1H-1,2,3-triazol (95Aa).



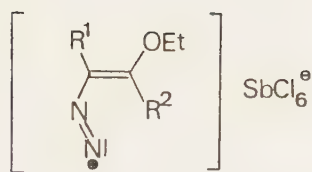
Die meisten allgemeinen Methoden zur Darstellung von 1H-1,2,3-Triazolen gehen von Acetylenen bzw. aktivierten Methylenverbindungen und Aziden aus ^{69, 70}). Daneben sind 1,2-Dicarbonylverbindungen und Hydrazine ⁽⁶⁹⁾, α -Diazocarbonylverbindungen und primäre Amine ⁶⁹⁾ sowie metallierte Nitrosamine und Nitrile ^{70, 71)} wichtige Ausgangsverbindungen für ihre Synthese. Wir haben nun einen neuen, einfachen Weg zu 1H-1,2,3-Triazolen

(95) gefunden, der eine nahezu freie Wahl der Aminkomponente 88 erlaubt. Demnach entstehen die 1H-1,2,3-Triazole (95) bei der Umsetzung der Hexachloroantimonate 84 mit primären Aminen 88 neben den leicht abtrennbaren Ammoniumhexachloroantimonaten 94 (s. S. 41).

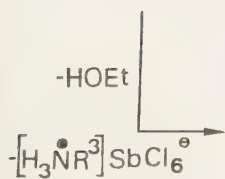
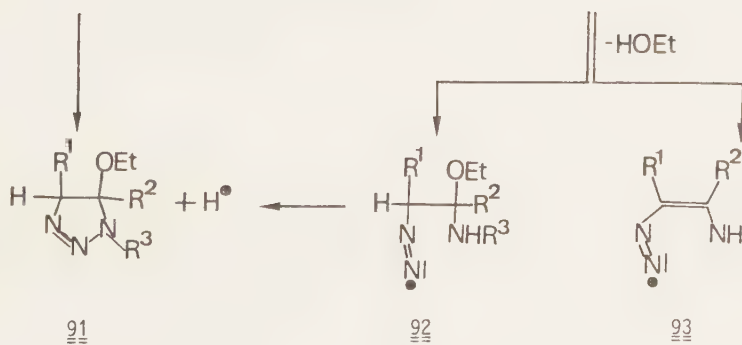
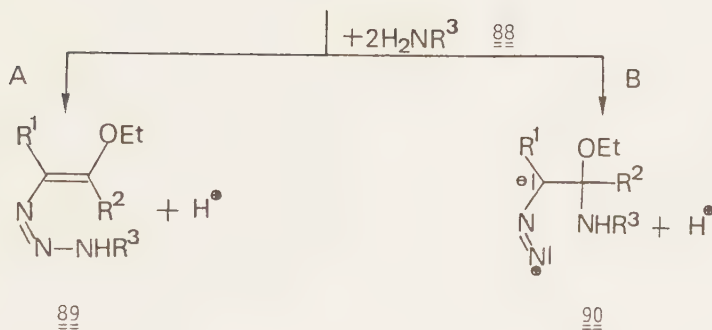
Für die Bildung der 1H-1,2,3-Triazole (95) sind zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Reaktionsmechanismen zu diskutieren, zwischen denen bisher jedoch nicht eindeutig unterschieden werden kann.

Nach Weg A erfolgt der Primärangriff der Amine 88 auf die Vinylldiazonium-hexachloroantimonate 84 unter N-Kupplung und Bildung der Triazene 89 ⁷²⁾, die dann protonenkatalysiert zu den Triazolininen 91 cyclisieren. Diese aromatisieren schließlich spontan unter Abspaltung von Ethanol ⁷³⁾.

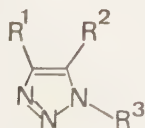
Entsprechend Weg B reagieren 84 und 88 unter β -C-Kupplung zu den Diazoverbindungen 90. Diese liefern dann entweder nach Eliminierung von Ethanol über die Vinylldiazoniumsalze 93 bzw. über die Alkyldiazoniumsalze 92 und die Triazoline 91 (Einspeisung in Weg A) die 1H-1,2,3-Triazole (95).



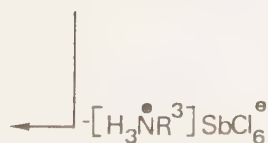
84



94



95



96

	R ¹	R ²
A	H	0Et
B	4-0 ₂ NC ₆ H ₄	Piperidyl

	R ³
<u>a</u>	H
<u>b</u>	CH(CH ₃) ₂
<u>c</u>	Cyclopropyl
<u>d</u>	Cyclopentyl

	R ³
<u>e</u>	Cyclohexyl
<u>f</u>	Benzyl
<u>g</u>	3.4.5-Trimethoxybenzyl
<u>h</u>	2-Furfuryl

Stellvertretend für die Reihe der 5-Ethoxy-1H-1,2,3-triazole (95A) sollen die Spektren des 5-Ethoxy-1-(2-furfuryl)-1H-1.2.3-triazols (95Ah) diskutiert werden.

Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak bei $m/e = 193$. Das Infrarotspektrum zeigt nur eine charakteristische Bande für die C=C-Valenzschwingung bei 1570 cm^{-1} . Das ¹H-NMR-Spektrum von 95Ah (Abb. 7) zeigt ein Triplett bei $\delta = 1.43$ für die Methyl-Gruppe und ein Quartett bei $\delta = 4.13$ für die Methylenprotonen der Ethoxygruppe. Die Wasserstoffatome H-5 ergeben ein Singulett bei $\delta = 5.23$, während das verbleibende Multipllett bei $\delta = 6.30$ H-3/H-4 und das Singulett bei $\delta = 7.0$ H-2 und das bei $\delta = 7.3$ zentrierte Multipllett H-1 zugeordnet werden.



Abb. 7: ^1H -NMR (CDCl_3) von 95Ah

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 95Ah (Abb. 8) zeigt erwartungsgemäß neun Signale. In der Reihenfolge von hohem nach tiefem Feld sind wie folgt zu beobachten: $\delta = 14.53$ (CH_3); 42.49 (NCH_2); 68.86 (OCH_2CH_3); 109.23 , 110.57 , 113.61 , 142.82 , 148.06 , 151.64 (6 Olefin-C).

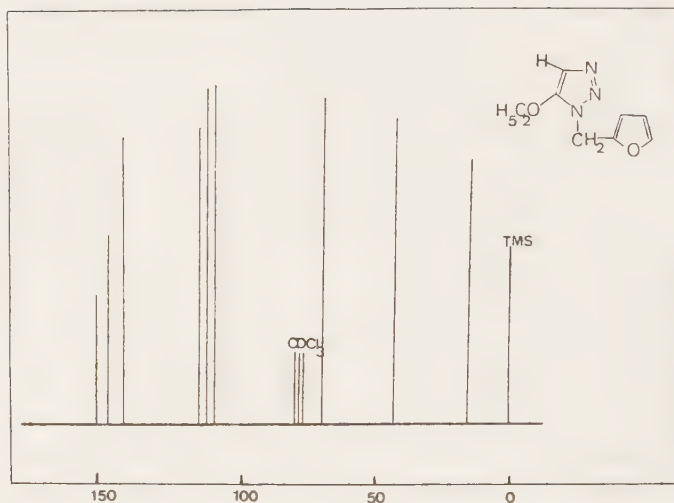


Abb. 8: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR von 95Ah

Als Beispiel aus der Reihe der 4-(4-Nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1,2,3-triazole (95B) sollen die Spektren des 4-(4-Nitrophenyl)-5-piperidino-1-(3,4,5-trimethoxybenzyl)-1H-1,2,3-triazols (95Bg) diskutiert werden.

Im Massenspektrum dieser Substanz erscheint der Molekülpeak bei $m/e = 453$. Das Infrarotspektrum zeigt charakteristische Banden bei 1600 cm^{-1} für die C=C-Valenzschwingung sowie bei 1510 und 1345 cm^{-1} für die asymmetrische Valenzschwingung der NO-Bindungen der Nitrogruppe. Das ^1H -NMR-Spektrum von 95Bg (Abb. 9) zeigt bei $\delta = 1.53$ und bei $\delta = 2.83$ zwei Multipletts, die den 10 Protonen des Piperidinrings zugeordnet werden. Die Singulets bei $\delta = 3.80$ und bei $\delta = 5.53$ werden durch die Protonen der drei Methoxygruppen bzw. durch die benzylichen Protonen verursacht. Die aromatischen

Protonen sind gut zu unterscheiden: die beiden identischen Protonen des methoxysubstituierten Benzylrings zeigen ein Singulett bei $\delta = 6.47$, während für die Wasserstoffatome des 4-Nitrophenylrings ein AA'BB'-System bei $\delta = 8.03$ resultiert.

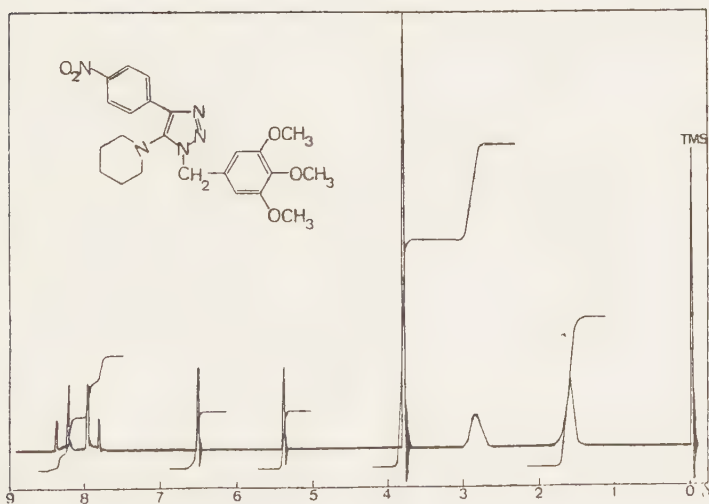


Abb. 9: ^1H -NMR (CDCl_3) von 95Bg

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 95Bg (Abb. 10) zeigt fünfzehn von sechzehn zu erwartenden Signalen. In der Reihenfolge von hohem nach tiefem Feld sind wie folgt zu beobachten: 23.69, 26.39 (3 CH_2); 51.14 und 51.18 (Benzyl-C bzw. 2 NCH_2); 56.21 und 60.91 (3 OCH_3); 104.60, 123.68, 128.32, 130.96, 137.08, 137.96, 143.51, 147.06 und 153.56 (12 Aromaten-C und 2 Olefin-C, 2 Signale fallen zusammen).

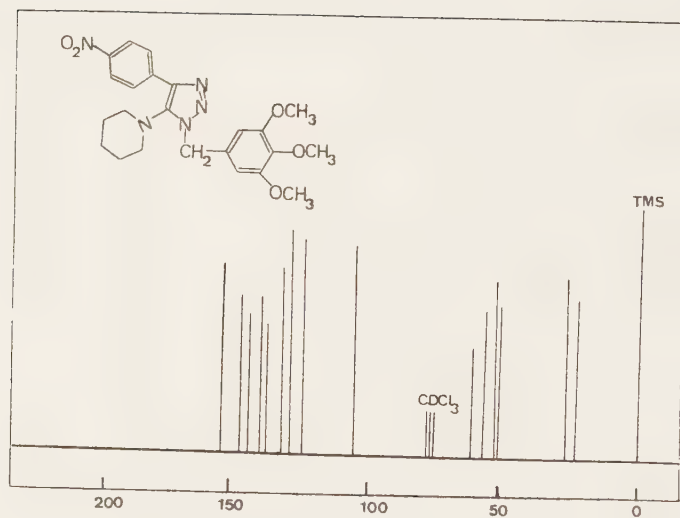
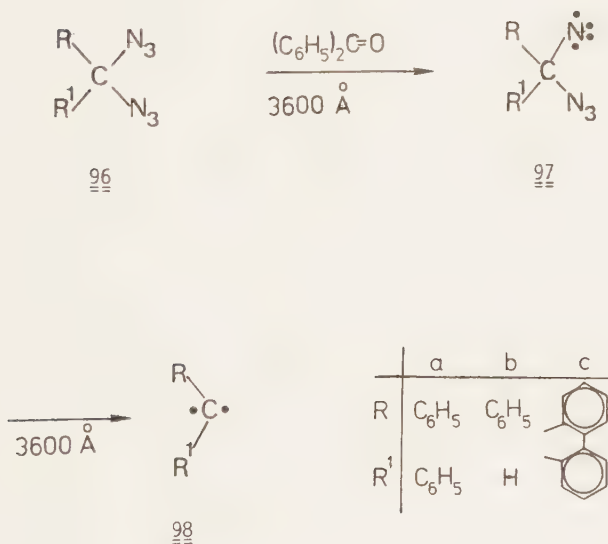


Abb. 10: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 95Bg

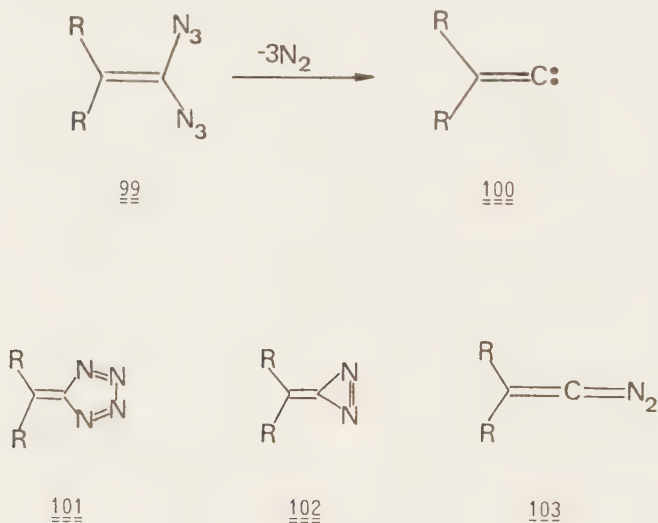
4.2 Geminale Vinyl diazide: Synthese und Reaktivität ^{*)}

Durch ESR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß die mit Benzophenon sensibilisierte Photolyse von geminalen Diaziden 96 bei 77 K in starrer Matrix zunächst Triplett α -Azidonitrene 97 liefert, die dann bei längerer Bestrahlung die korrespondierenden Carbene 98 bilden ⁷⁴⁾.

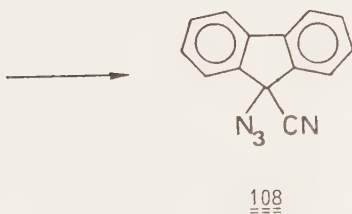
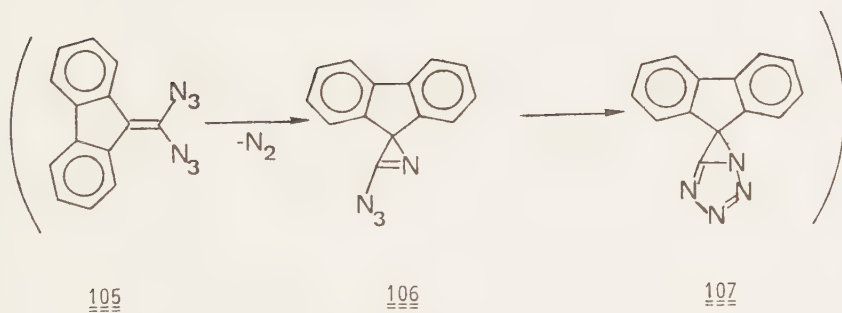
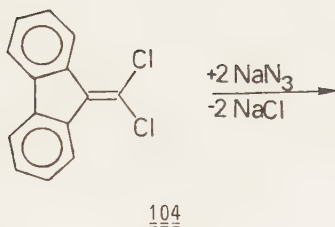


^{*)} Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. R. Carrié und Dr. D. Danion von der Universität Rennes durchgeführt.

Analog sollten geminale Vinylidiazide 99 geeignete Vorstufen zur Erzeugung von Alkylidencarbenen 100 sein. Ein Zugang zu diesen Carbenen auf diesem Wege wäre außer aus präparativer auch aus mechanistischer Sicht äußerst interessant, da die formale Abspaltung von 3 Molekülen Stickstoff die Bildung der Zwischenstufen 101, 102 und 103 möglich macht.



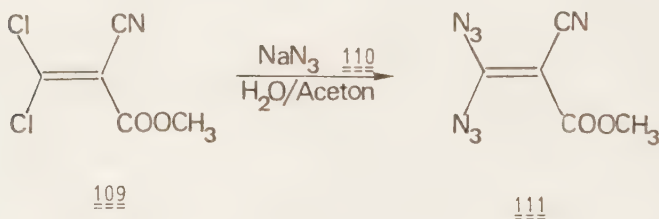
Meines Wissens sind geminale Vinylidiazide 99 in Substanz bisher unbekannt. Den einzigen Hinweis für das intermediäre Auftreten eines Vinylidiazides liefert die Umsetzung von 9-Dichlormethylenfluoren (104) mit Natriumazid. Das primär entstandene 9-Diazidomethylenfluoren (105) zerfällt aber unter den angewandten Reaktionsbedingungen spontan. Über die Zwischenstufen 106 und 107 entsteht so das kristalline 9-Azido-9-fluorencarbonitril (108)⁷⁵).



Im folgenden wird über das erste isolierte geminale Vinylidiazid 111 und dessen Umsetzungen berichtet.

4.2.1. 2,2-Diazo-1-cyan-acrylsäuremethylester

Eine Lösung von 0.5 g 2,2-Dichlor-1-cyan-acrylsäuremethylester (109) in wenig Aceton wird bei -15°C in einem Guß zu einem Überschuß von Natriumazid (110), gelöst in Aceton/Wasser (1:1), gegeben. Aus der zunächst klaren Lösung fallen nach einigen Sekunden spektroskopisch reine, leicht gelb-grüne Kristalle aus. Diese werden abgesaugt, mit wenig kaltem Aceton gewaschen und in einem PVC-Gefäß im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Auf eine KOFLER-Bank aufgetragene Kristalle zersetzen sich ab etwa 70°C explosionsartig.



Aus Sicherheitsgründen wurden von dem 2,2-Diazo-1-cyan-acrylsäuremethylester (111) nie mehr als 0,5 g dargestellt und in den meisten Fällen sofort weiterverarbeitet. Nur in einigen Fällen wurden 0,5 g in einem PVC-Gefäß im Kühlschrank für einige Tage aufbewahrt.

Überraschenderweise erhält man für das geminale Diazid 111 den Molekülpeak bei $m/e = 193$. Versuche zur Anfertigung eines PE-Spektrums ^{*)} scheiterten jedoch an der Thermolabilität dieser Substanz.

^{*)} Diese Versuche wurden in Zusammenarbeit mit Prof. H. Bock, Frankfurt, durchgeführt.

Das IR-Spektrum von 111 (Abb. 11) enthält wichtige Banden bei 2180 ($C\equiv N$), 2160 (N_3), 1710 ($C=O$) und 1530 cm^{-1} ($C=C$).

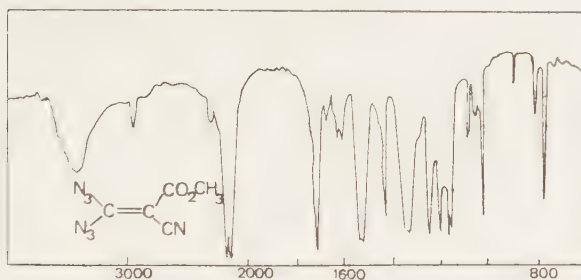


Abb. 11: IR-Spektrum (KBr) von 111

Das UV-Spektrum von 111 (Abb. 12) in Methanol zeigt zwei Maxima ($\lambda_{max} = 304, 244 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.34, 4.10$)).

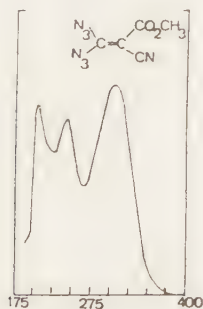


Abb. 12: UV-Spektrum (Methanol) von 111

Beim Lösen des geminalen Diazids 111 in Chloroform, Deuteriochloroform oder Methylenchlorid tritt bei Raumtemperatur Zersetzung ein, was durch

eine spontane N_2 -Entwicklung und anschließendes Ausfallen eines farblosen polymeren Materials erkennbar ist. Die Substanz ist jedoch in Lösung bei tiefen Temperaturen stundenlang stabil.

Im 1H -NMR-Spektrum von 111 erscheint das Singulett der Methoxygruppe bei $\delta = 3.87$ und das $^{13}C\{-^1H\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 13) zeigt 5 Signale: $\delta = 53.08$ (OCH_3); 80.81 (C-2 oder C-4); 113.70 (C-3); 159.90 und 162.33 (C-1, C-2 oder C-4).

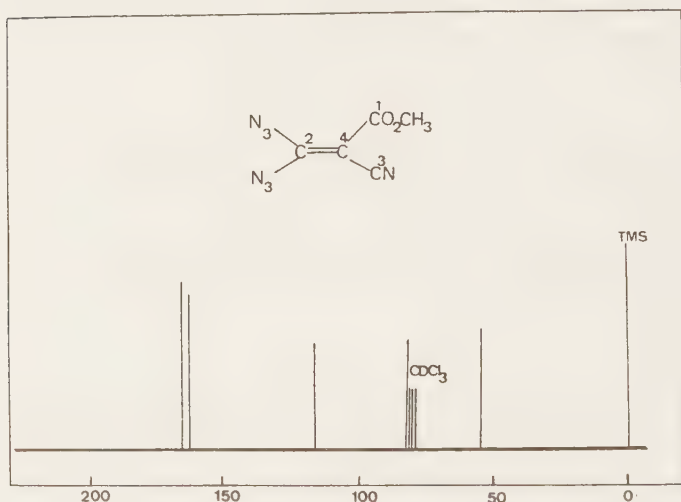
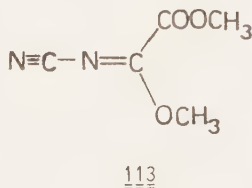
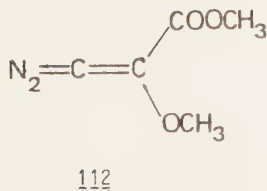


Abb. 13: $^{13}C\{-^1H\}$ -NMR (CDCl₃) von 111 bei $-30^\circ C$

4.2.2. Thermische Zersetzung von 2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester

2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester 111 zersetzt sich beim portionsweisen Eintragen in nahezu siedendes Methanol unter heftiger N_2 -Entwicklung. Nach dem Abdestillieren des Methanols isoliert man in guten Ausbeuten eine farblose kristalline Substanz vom Schmp. $54^\circ C$. Die mit dem hochauflösenden Massenspektrometer VARIAN MAT 311 ermittelte Molekülmasse beträgt 142.0389, was einer Summenformel von $C_5H_6N_2O_3$ (Molmasse ber. = 142.03784) entspricht. Mit dieser Summenformel im Einklang sind die Isomere 112 und 113.



Die große Stabilität der isolierten Substanz spricht jedoch eindeutig gegen das Diazoallen 112. Wie aus den experimentellen und spektroskopischen Daten eindeutig hervorgeht, handelt es sich bei der isolierten Verbindung um das Oxalsäuredimethylester-N-cyanimid (113).

Im IR-Spektrum sind die Banden bei 2200 cm^{-1} ($C \equiv N$) und 1750 cm^{-1} ($C=O$) charakteristisch und das 1H -NMR-Spektrum enthält bei $\delta = 4.07$ und 4.10 zwei Singuletts für die Methoxygruppen. Im $^{13}C\{-^1H\}$ -NMR-Spektrum des N-Cyanimids 113 sind von hohem nach tiefem Feld folgende 5 Signale zu beobachten: $\delta = 54.36$ und 57.94 (CH_3); 110.23 ($C \equiv N$); 155.38 ($C=N$ -) und 164.57 ($C=O$). Diese Zuordnung wird mittels eines nichtentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 14) gestützt. Für die Kohlenstoffatome der beiden Methoxygruppen findet man zwei ineinanderliegende Quartetts ($^1J_{CH}$ je 150 Hz).

Die Methylprotonen koppeln außerdem mit den Kohlenstoffatomen C-1 ($^3J_{CH} = 4$ Hz) und C-2 ($^3J_{CH} = 4$ Hz) zu Quartetts. Lediglich C-3 weist ein Singulett auf.

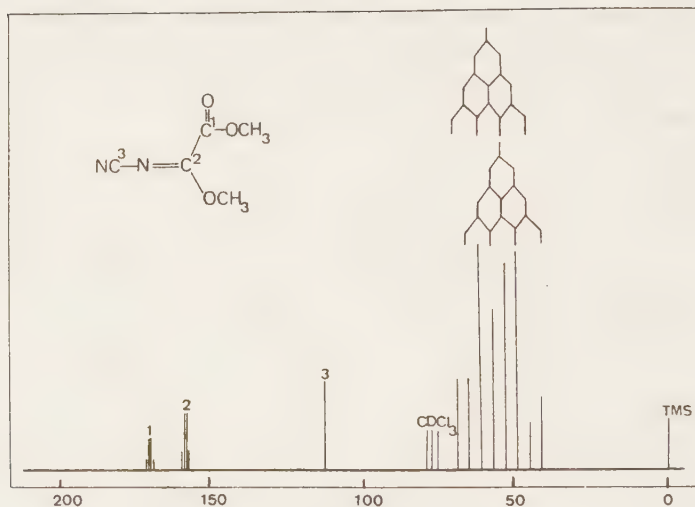
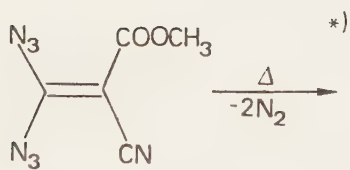


Abb. 14: Nichtentkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 113

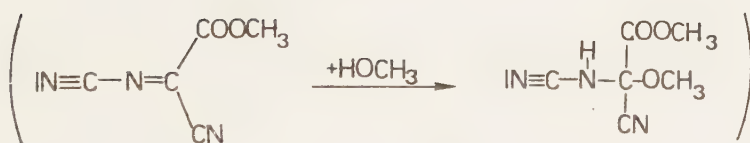
Für die Entstehung des Oxalsäuredimethylester-N-cyanimids (113) nehmen wir folgenden Reaktionsverlauf an: der 2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester (111) zerfällt unter Abspaltung von Stickstoff und anschließender Umlagerung in das N-Cyanimido-mesoxalsäuremethylesternitril (114)^{*)}. Dieses reagiert dann mit Methanol zu dem Additionsprodukt 115, das spontan Blausäure eliminiert.

^{*)} Der Mechanismus der N_2 -Abspaltung und Umlagerung wird in Abschnitt 5.1, S. 74, ausführlich diskutiert.



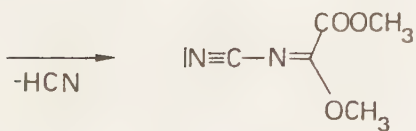
*)

111



114

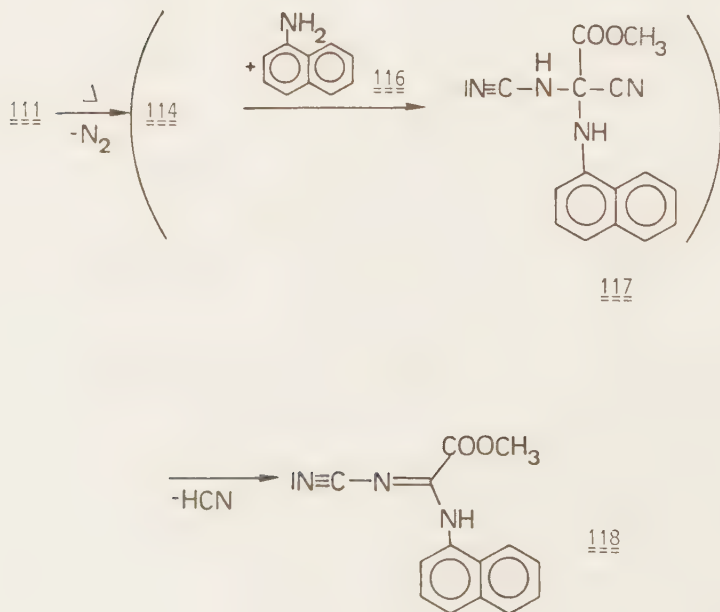
115



113

4.2.3. Abfangreaktionen des N-Cyanimido-mesoxalsäuremethylesternitrils mit α -Naphthylamin und 2,3-Dimethylbutadien

Einen weiteren Beweis für das intermediäre Auftreten von N-Cyanimido-mesoxalsäuremethylesternitril (114) bei der thermischen Zersetzung von 2,2-Diazo-1-cyan-acrylsäuremethylester (111) liefert das N-Cyano-N'-naphthylesteramidin (118). Dieses entsteht aus dem geminalen Diazid (111) bei Raumtemperatur in Methylenchlorid in Gegenwart von α -Naphthylamin 116 aus 114 über 117 analog dem in 4.2.2 erwähnten Additions-Eliminierungsmechanismus.



Der Molekülpeak von N-Cyano-N'-naphthylloxalsäuremethylesteramidin (118) erscheint bei $m/e = 253$. Das ^1H -NMR-Spektrum weist Signale bei $\delta = 3.94$ (s, NH); 4.16 (s, CH_3) und 7.48 - 8.13 (m, Aromaten-H) auf.

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 118 (Abb. 15) zeigt in der Reihenfolge von hohem nach tiefem Feld folgende 14 Signale: $\delta = 54.94$ (CH_3); 113.30 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 120.16, 122.07, 125.28, 126.68, 126.98, 127.32, 128.38, 128.99, 129.89 und 133.93 (10 Aromaten-C); 152.95 und 158.20 ($\text{C}=\text{N}$ oder $\text{C}=\text{O}$).

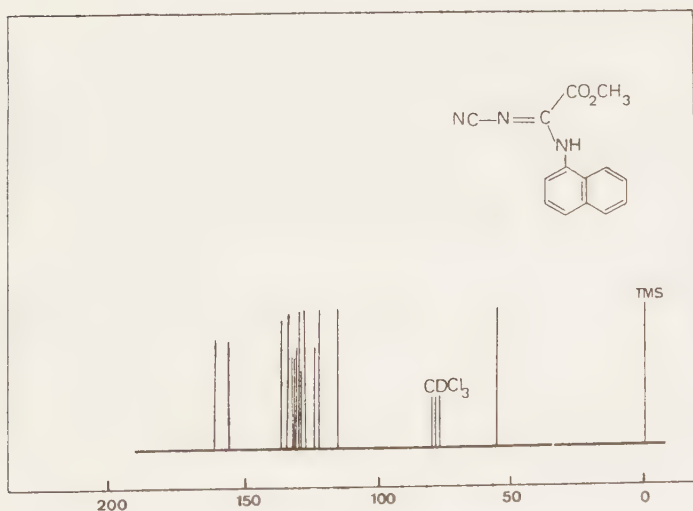
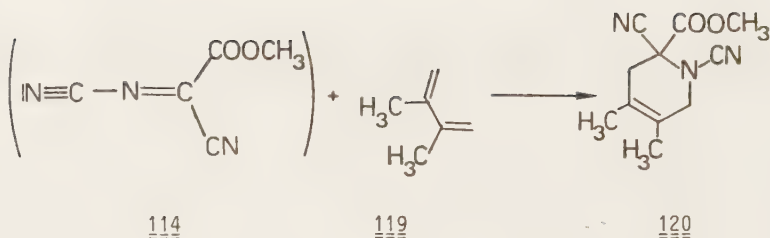


Abb. 15: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 118

Erwartungsgemäß liefert die Abfangreaktion des N-Cyanimido-mesoxalsäuremethylesternitrils (114) mit 2.3-Dimethylbutadien das korrespondierende DIELS/ALDER-Produkt 120.



Der Molekülpeak des 2-Carbomethoxy-1,2-dicyano-4,5-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridins (120) wird bei $m/e = 219$ registriert. Im IR-Spektrum erscheint für die beiden CN-Gruppen bei 2240 cm^{-1} eine intensive Bande, für die Carbonylgruppe bei 1780 cm^{-1} . Im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) findet man 4 Multipletts bei $\delta = 1.06$ und $\delta = 1.20$ für die Methylgruppen und bei $\delta = 2.23$ und $\delta = 3.33$ für die Methylengruppen sowie ein Singulett bei $\delta = 3.36$ für die Methoxygruppe.

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des DIELS/ALDER-Produkts 120 weist die zu erwartenden 11 Signale auf, die unter Zuhilfenahme eines off-resonance Spektrums wie folgt zugeordnet werden: $\delta = 15.71$ und 18.41 (C-10 oder C-11); 38.10 (C-9); 51.08 (C-8); 54.84 (C-7); 59.61 (C-6); 113.30 und 114.01 (C-4 oder C-5); 120.73 und 121.76 (C-2 oder C-3) und 163.99 (C-1).

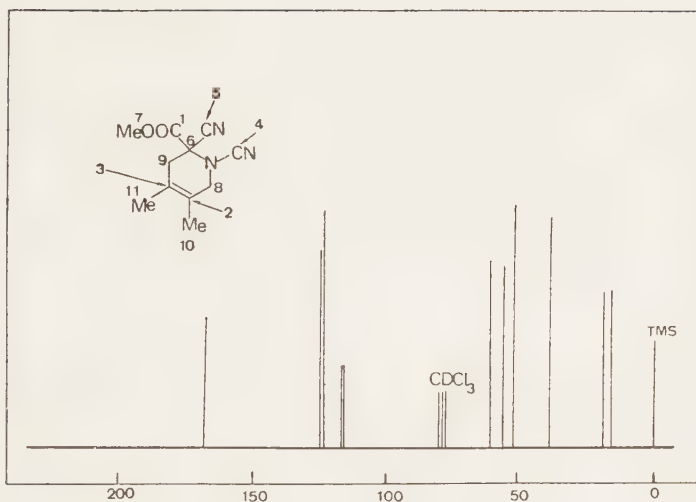


Abb. 16: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 120.

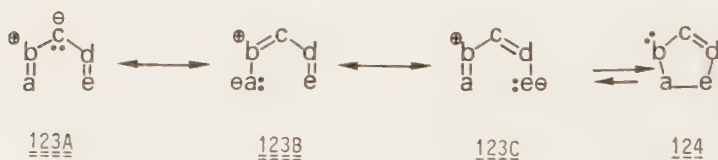
4.2.4. 4H-Triazole aus 2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester und primären Aminen

Der elektrocyclische Ringschluß vom Typ Pentadienyl-Anion (121) $\rightleftharpoons$ Cyclopentadienyl-Anion (122) ist relativ unbedeutend in All-Kohlenstoff-Systemen und beim Stammkohlenwasserstoff nicht einmal realisiert ⁷⁶⁾.

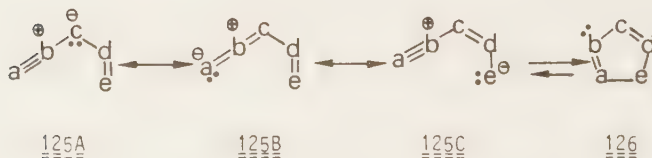


Für eine Fülle von Ringschlüssen und Ringöffnungen in der Hetero-Reihe eignet sich diese elektrocyclische Reaktion jedoch als Ordnungsprinzip. Dazu ersetzt man die Kohlenstoffatome des Pentadienyl-Anions schrittweise durch Heteroatome. Dieser Austausch kann isoionisch, d.h. unter Erhaltung des Anioncharakters, oder isoelektronisch vorgenommen werden ⁷⁶⁾.

Aus den Oktettformeln (123) geht eine Pentadienylanion-Mesomerie mit fixiertem Oniumzentrum b hervor. Das Ringschlußprodukt 124 trägt in diesem Fall keine Ladung.

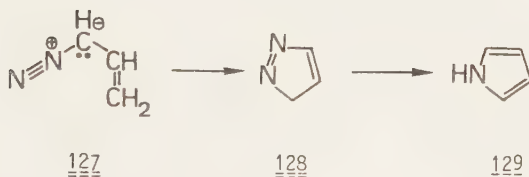


Die Oktett-Grenzformeln 123 unterscheiden sich von den Grenzstrukturen 125 durch eine zusätzliche π -Bindung. Die π -Orbitale der Extrabindung zwischen a und b stehen senkrecht zum Allyl-Anion-Molekülorbital. Die von b ausgehenden σ -Bindungen werden von sp-Hybridorbitalen gebildet, weshalb diese Betaine linear sind. Bei der Cyclisierung zu 126 bedarf es in diesem Falle der Beugung des linearen Strukturelements a-b-c ⁷⁷⁾.



Die Ringschlußreaktion von Vinyldiazomethan (127) in 3H-Pyrazol (128), das durch Prototropie in das aromatische Pyrazol (129) übergeht, kann ebenfalls

als electrocyclische Reaktion vom Pentadienyl-Anion-Typ aufgefaßt werden.



In Abb. 17 demonstrieren die Kreise das 6π -Elektronensystem des Pentadienyl-Anions des Vinyl diazomethans (A), dessen Atomorbitale senkrecht auf der durch die σ -Bindungen gebildeten Ebene stehen. Die Extra- π -Bindung der Diazoniumgruppe in A , deren Orbitale sich in der Papierebene befinden, ist elektrophil. Die beiden π -Elektronen werden zum einsamen Paar am inneren Stickstoff, wenn ein Nucleophil das terminale N-Atom angreift. Dies kann durch die endständige carbanionische CH_2 -Gruppe geschehen, wobei für den Übergang $A \longrightarrow B$ eine 90° -Drehung um die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung benötigt wird. An der Bildung der neuen σ -Bindung ist also nicht das NN-Teilstück des Pentadienyl-Systems beteiligt, sondern die Extra- π -Bindung. Von den fünf π -Atomorbitalen des Pentadienyl-Systems im Vinyl diazomethan (A) bleiben somit vier beim Ringschluß erhalten und bilden das 1,3-Diensystem des 3H-Pyrazols (B)⁷⁷⁾.

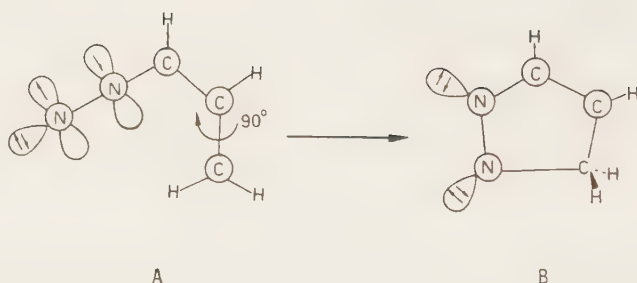
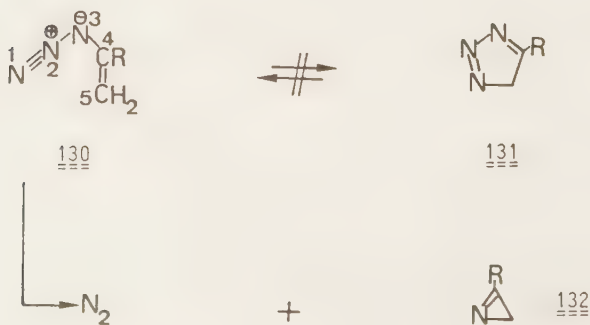
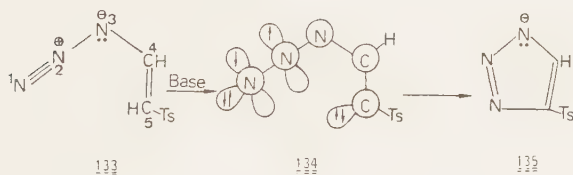


Abb. 17: Cyclisierung eines konjugierten 1,3-Dipols des Propargyl-Allenyl-Typs

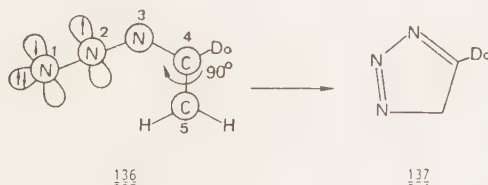
Aufregend ist nun die Tatsache, daß Vinylazide 130 nicht! zu 4H-Triazolen 131 cyclisieren. Stattdessen bilden sie unter N_2 -Abspaltung 2H-Azirine 132. Als Bildungsweg der 2H-Azirine 132 aus den Vinylaziden 130 wird ein 3,5-Ringschluß von 130 unter gleichzeitiger N_2 -Eliminierung (kein freies Nitren) favorisiert ⁷⁸).



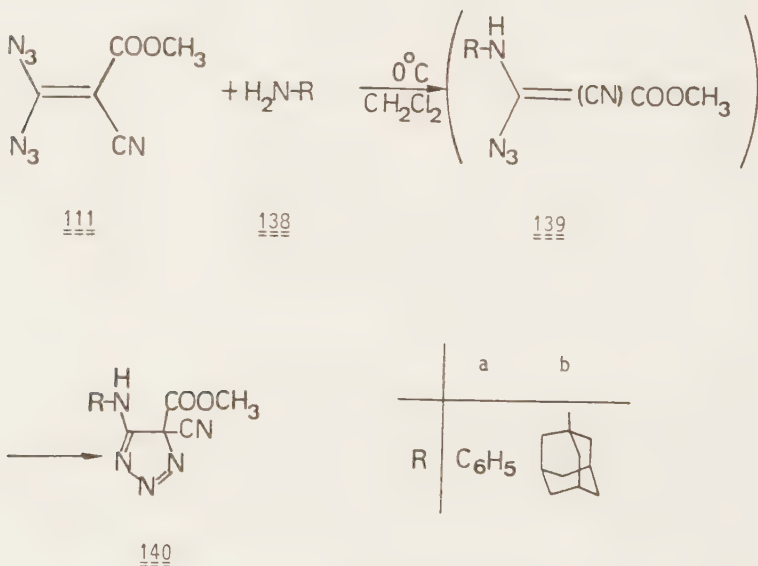
Unter Basekatalyse lassen sich jedoch 1,2,3-Triazole 135 aus Vinylaziden 133 gewinnen. Diese 1,5-Cyclisierung erfolgt über das Anion 134, ein Vinylazid, bei dem in 5-Position durch formale Deprotonierung ein freies Elektronenpaar auftritt, dessen Orbital sich in der σ -Ebene des Penta-dienyl-Systems befindet. Dadurch wird einerseits die Nucleophilie von C-5 erhöht, andererseits die unmittelbare Bildung des aromatischen Triazol-Anions 135 beim Ringschluß ermöglicht. Eine Drehung um die C=C-Doppelbindung ist nicht erforderlich ⁷⁹⁾.



Durch Einführen eines Elektronendonors (Do) in Position C-4 des Vinylazids 136 wird die Elektronendichte an C-5 drastisch erhöht und die Rotationsbarriere um die C=C-Doppelbindung erniedrigt. Ein Ringschluß zum korrespondierenden 4H-Triazols 137 sollte jetzt möglich sein (vgl. hierzu die Verhältnisse im Vinyl diazomethan A, Abb. 17, S. 62).



Setzt man den 2,2-Diazo-1-cyan-acrylsäuremethylester (111) in Methylencchlorid bei 0°C mit primären Aminen 138 um, so entstehen überraschend glatt die 4H-Triazole 140. Wir nehmen an, daß das geminale Vinylazid 111 unter diesen Bedingungen mit dem Amin in einer nucleophilen Substitutionsreaktion das Donor-substituierte Vinylazid 139 liefert, das dann spontan zu den 4H-Triazolen cyclisiert^{80, 81}) (vgl. hierzu Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3)



Die Struktur der 4H-Triazole 140 folgt eindeutig aus ihren spektroskopischen Daten. Das 5-(1-Adamantylamino)-4-carbomethoxy-4-cyano-4H-1,2,3-triazol (140b) beispielsweise zeigt im Massenspektrum den erwarteten Molekülpeak bei m/e = 301. Sein IR-Spektrum weist charakteristische Banden bei 2200 (C≡N), 1670 (C=O) und 1600 cm⁻¹ (C=N) auf. Das ¹H-NMR-Spektrum von 140b (Abb. 18) enthält zwei Multipletts im Bereich von δ = 1.66 bis 2.03, die von 15 Adamantyl- und einem NH-Proton verursacht werden. Die Methoxygruppe ergibt ein Singulett bei δ = 3.63.

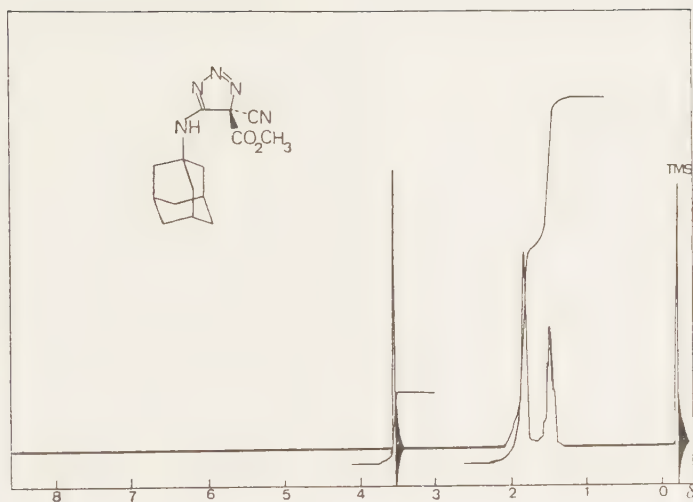


Abb. 18: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 140b

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 19) von 140b weist erwartungsgemäß 9 Signale auf, die folgendermaßen zugeordnet werden: $\delta = 29.45, 35.86$ und 42.29 (9 Adamantyl-C); 51.78 (OCH_3); 55.63 und 64.34 (C-4 oder C-5); 116.06 (C-3); 159.71 (C-2); 169.11 (C-1).

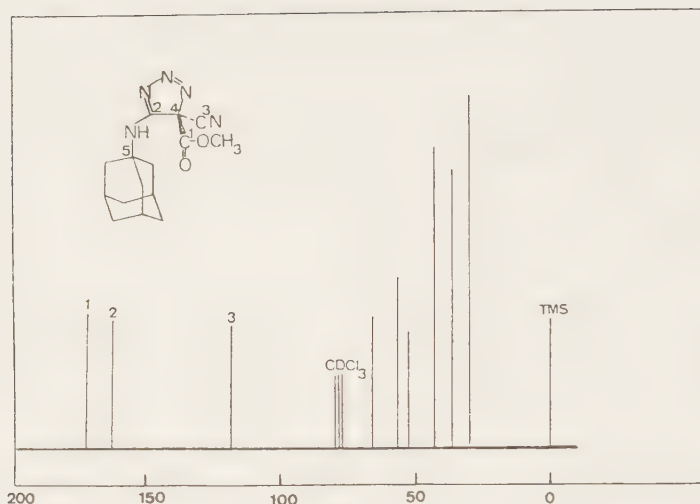
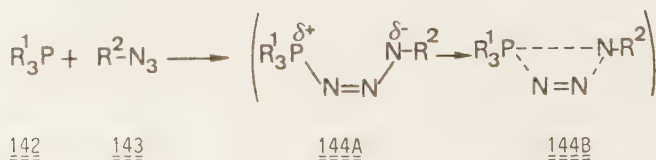
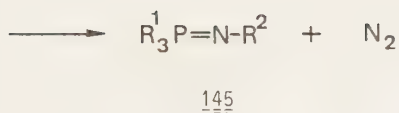


Abb. 19: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 140b

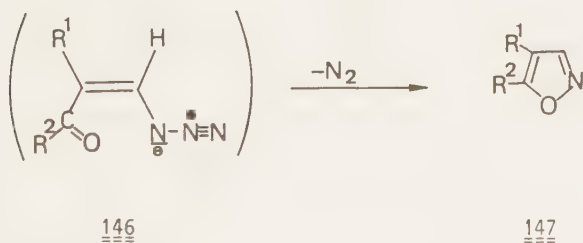
4.2.5. 4-Cyano-5-methoxy-isoxazol-3-ylimino-triphenylphosphoran aus 2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester und Triphenylphosphan

Phosphinimine 145 entstehen aus tertiären Phosphanen 142 und Aziden 143 über die im allgemeinen nicht faßbare Stufe der Phosphazide 144 unter Abspaltung von Stickstoff (82, 83).

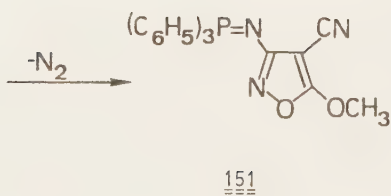
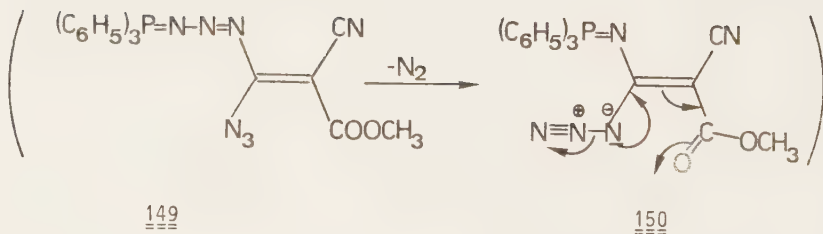
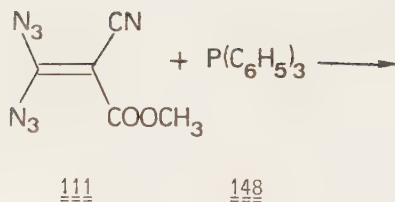




Andererseits zerfallen Z-2-Azido-vinylketone 146 spontan unter N_2 -Abspaltung zu Isoxazolen 147 ⁸²⁾.



Wir nehmen daher an, daß die Bildung des Phosphinimins 151 aus 2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester 111 und Triphenylphosphan 148 folgendermaßen erfolgt: Das geminale Diazid 111 wird von Triphenylphosphan 148 stereospezifisch (eine Erklärung hierfür steht noch aus) angegriffen, wodurch intermediär das Phosphazid 149 entsteht, das unter N_2 -Abspaltung zunächst das Azido-phosphinimin 150 liefert. 150 cyclisiert schließlich unter erneutem Verlust von Stickstoff zur Titelverbindung 151.



Die folgenden spektroskopischen Daten beweisen die Struktur der Verbindung 151.

Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak bei $m/e = 399$. Das IR-Spektrum zeigt charakteristische Banden bei 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1550 ($\text{C}=\text{N}$) und

1230 cm^{-1} (P=N) ^{83, 84}). Das ^1H -NMR-Spektrum weist bei $\delta = 4.0$ (OCH_3) und $\delta = 7.2 - 7.9$ (Aromaten-H) Signale auf. Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 20) werden die auftretenden Signale folgendermaßen zugeordnet:
 $\delta = 59.27$ (C-9); 85.72 (C-7); 114.91 (C-8); 127.68 (d, C-1, $^1J_{\text{PC}} = 103$ Hz);
 128.71 (d, C-3, $^3J_{\text{PC}} = 12$ Hz); 132.53 (C-4); 132.94 (d, C-2, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz);
 154.46 (d, C-6, $^2J_{\text{PC}} = 9$ Hz); 160.80 (d, C-5, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz).

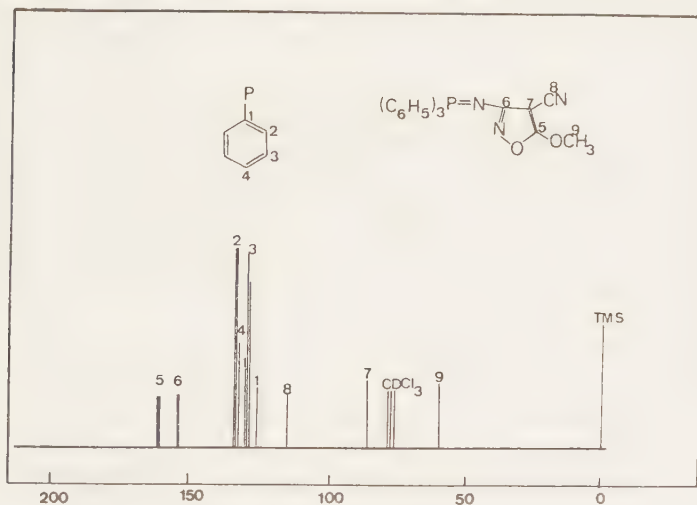
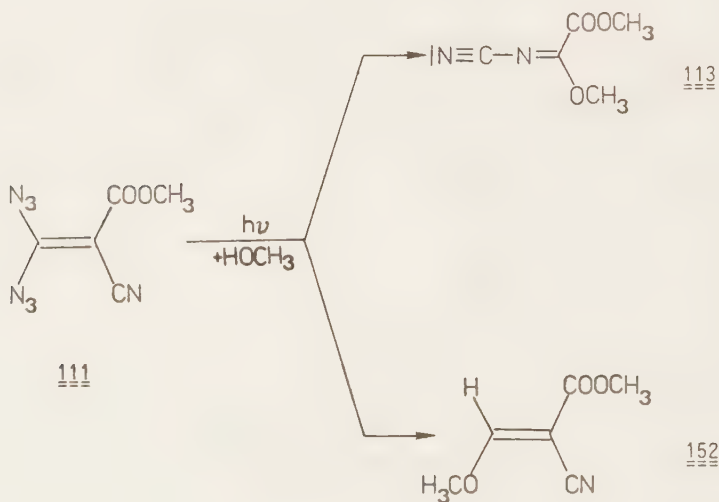


Abb. 20: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 151

Das $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 151 zeigt erwartungsgemäß ein Signal bei $\delta = 17.75$ ppm ⁸⁵) relativ zu Phosphorsäure.

4.2.6. Photochemisches Verhalten von 2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester

Die dreistündige Bestrahlung (Original HANAU, Hochdruckstrahler TQ 150) einer methanolischen Lösung von 2,2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester 111 bei -30°C liefert neben dem in Abschnitt 4.2.2., S. 53 beschriebenen "thermischen" Produkt 113 (70 %) in etwa 30 % Ausbeute das "Photo"-Produkt 152.



Der E-Methoxymethylen-cyanoessigsäuremethylester (152) entsteht wahrscheinlich durch eine Einschlebung des intermediär entstehenden interessanten Vinylidens 153 *) in die H-O-Bindung des Methanols.

*) Der Mechanismus der N_2 -Abspaltung wird in Abschnitt 5.2, S. 83 ausführlich diskutiert.

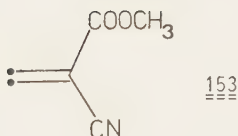


Abb. 21 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Photolyse nach dem Abdestillieren des Methanols. Neben den beiden Signalen des "thermischen" Produkts 152 erkennt man bei $\delta = 3.80$ und $\delta = 4.16$ zwei Singulets für die beiden OCH_3 -Gruppen und bei $\delta = 8.03$ das Singulett für das olefinische Proton des "Photo"-Produkts 152.

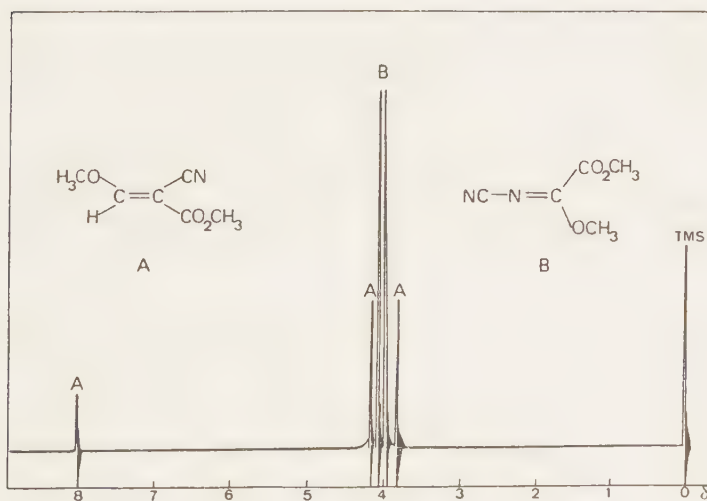
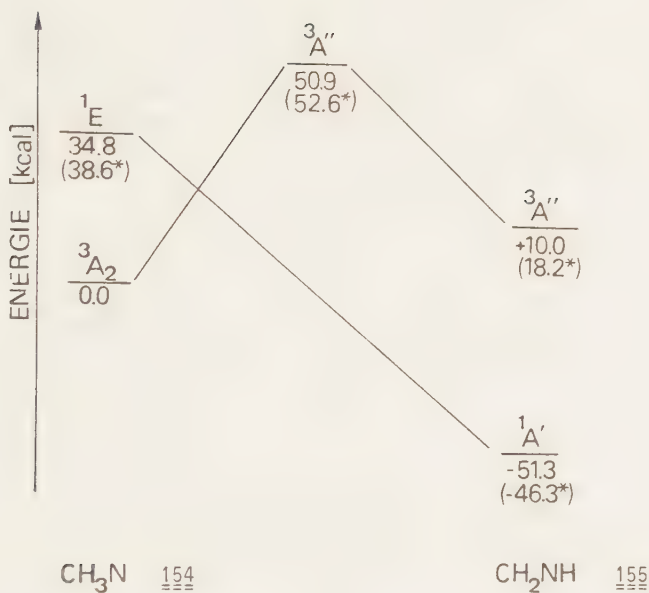


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Gemisches 152 $\hat{=}$ (A) / 113 $\hat{=}$ (B).

5. MNDO-Berechnungen

Zur Bildung der thermischen und photochemischen Reaktionsprodukte aus der Vinyl diazidoverbindung 111 müssen im Laufe der Reaktion Bindungen gebrochen werden. Vereinfacht dargestellt wird bei einer Bindungstrennung ein bindendes σ -Orbital in ein antibindendes σ^* -Orbital übergeführt, was zu irgendeinem Zeitpunkt der Bindungstrennung zum Überkreuzen von Zuständen führt, wobei einmal das σ -Orbital und einmal das σ^* -Orbital besetzt werden. Um derartige Reaktionen berechnen zu können, sind Methoden erforderlich, die Elektron-Elektron Wechselwirkungen mit einbeziehen. Diese Methoden sind allerdings nur für kleine Systeme verfügbar. Um größere, für den Organischen Chemiker interessante Moleküle berechnen zu können, hat sich die semi-empirische MNDO-Methode ^{86, 87)} als sehr nützlich erwiesen. Bei dieser Methode ist ein gewisser Teil der Elektronenkorrelationsenergie durch die Parametrisierung berücksichtigt. Es ist aber notwendig, diese Methode mit bekannten Daten zu vergleichen.

Die Aktivierungsenergie für die N_2 -Abspaltung aus Methylazid zu Methylnitren wurde experimentell ⁸⁸⁾ zu 40.6 kcal/mol bestimmt. In guter Übereinstimmung wird diese Aktivierungsenergie mit MNDO zu 52.6 kcal/mol berechnet ⁸⁹⁾. Die Singulett-Triplett Energiedifferenz von Methylnitren (154) und die Aktivierungsenergie der Umlagerung von Methylnitren (154) zu Methanimin (155) wurde mit aufwendigen theoretischen Berechnungen bestimmt ⁹⁰⁾. Schema I zeigt auch hier die gute Übereinstimmung MNDO berechneter Werte mit Literaturwerten (s. S. 73).



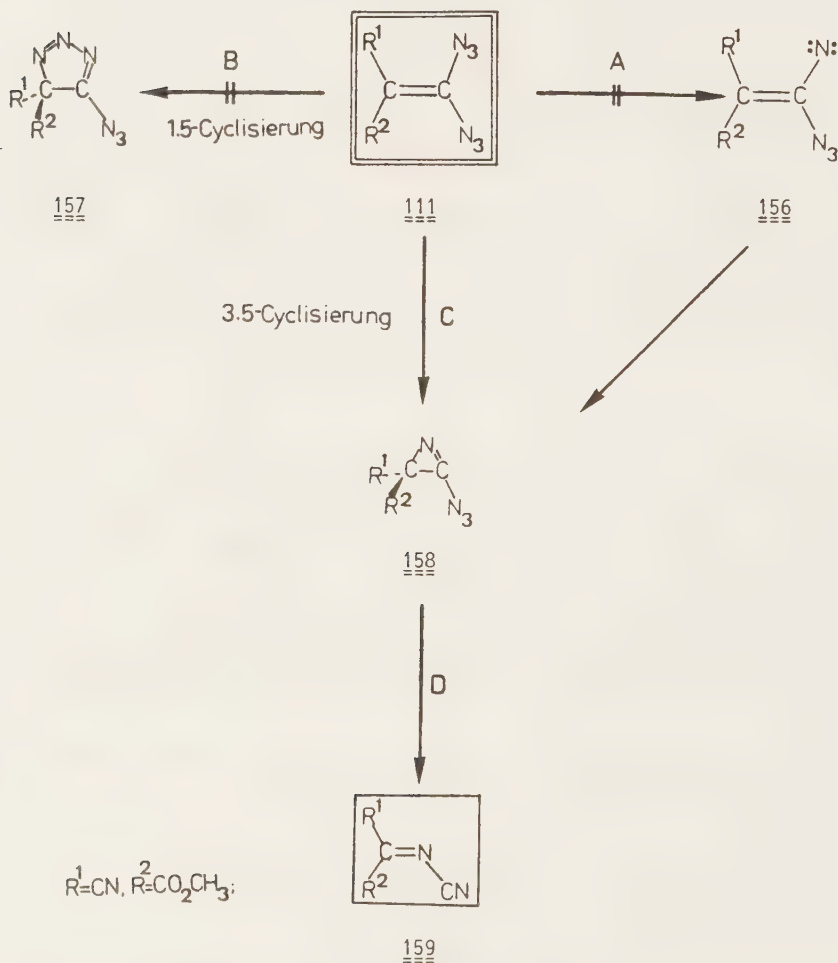
Schema I: Relative Energien, angegeben in kcal/mol, für die Singulett- und Triplett-Methylnitren (154) $\rightarrow$ Methanimin (155) Umlagerungen

Diese Ergebnisse ermutigten uns, die thermische und photochemische Reaktion des geminalen Vinyldiazids 111 mit MNDO zu untersuchen.

*) von J. Demuyck und H.F. Schaefer III berechnete Werte ⁹⁰⁾.

5.1 Thermischer Zerfall

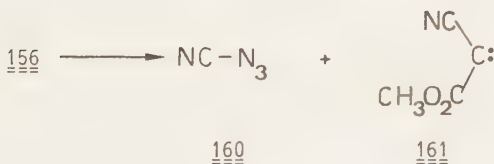
Wie in Schema II, Weg A dargestellt, haben wir als reaktive Zwischenstufe zuerst ein Vinylnitren 156 in Betracht gezogen.



Schema II: Mögliche Wege des thermischen Zerfalls des geminalen Vinyl-diazids 111

Die MNDO-Rechnungen ergaben jedoch, daß die Bildung der Nitrenzwischenstufe 156 aus zwei Gründen ausgeschlossen werden kann:

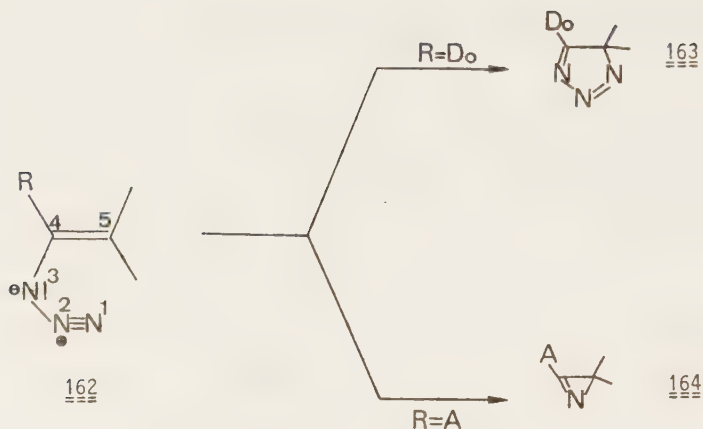
1. Das Vinylnitren 156 ist kein Minimum auf der Singulett Energiehyperfläche. 156 wäre zudem instabil gegenüber dem Zerfall zu Cyanoazid 160 und Cyanocarbomethoxy Carben 161.



2. Die berechnete Aktivierungsenergie von 50.0 kcal/mol für die N₂-Abspaltung, abgeschätzt unter Zugrundelegen der Zersetzung des unsubstituierten Vinylazids zum Vinylnitren, steht nicht im Einklang mit der niedrigen Reaktionstemperatur, bei der die thermische Reaktion abläuft.

3.5- versus 1.5-Cyclisierung

Betrachtet man eine Azidofunktion als ambiphile Gruppe mit elektrophilem Charakter an N-1 und nucleophilem Charakter an N-3, dann erwartet man bei Vinylaziden vom Typ 162 in Abhängigkeit des Substituenten R eine Konkurrenz zwischen einer 1,5- und 3,5-Cyclisierung. Das Reaktionsprodukt wird über die Elektronendichte an C-5 gesteuert und in beiden Fällen ist eine Torsion um die C-4/C-5-Bindung erforderlich. Ist R ein Elektronendonator (Do), dann entsteht das 1,5-Cyclisierungsprodukt 163, ein 4H-1,2,3-Triazol. Ist R jedoch ein Elektronenakzeptor (A), dann wird das 3,5-Cyclisierungsprodukt, ein 2H-Azirin 164 gebildet.



Für den Spezialfall des geminalen Vinylldiazids 111 ($R^1 = \text{CN}$, $R^2 = \text{COOCH}_3$) ist a priori die 1,5- und 3,5-Cyclisierung (Schema II, Weg B bzw. Weg C) möglich, da die Azido-Funktion zur Gruppe der "pan"-aktivierenden Gruppen gehört, die je nach Bedarf elektronenspendend und elektronenanziehend wirksam werden können⁹¹⁾. Eine Auswahl zwischen 1,5- und 3,5-Cyclisierung kann nur mit Hilfe einer quantitativen Rechnung erfolgen.

Um die Aktivierungsenergie für die 3,5- und 1,5-Cyclisierung zu bestimmen, ist es notwendig, wenigstens eine zweidimensionale Energiehyperfläche zu berechnen. Zur Ermittlung der Geometrie der Übergangsstruktur wurde am Modell des Vinylazids 165 die 3,5-Cyclisierung (Abb. 22) berechnet (s. S. 77).

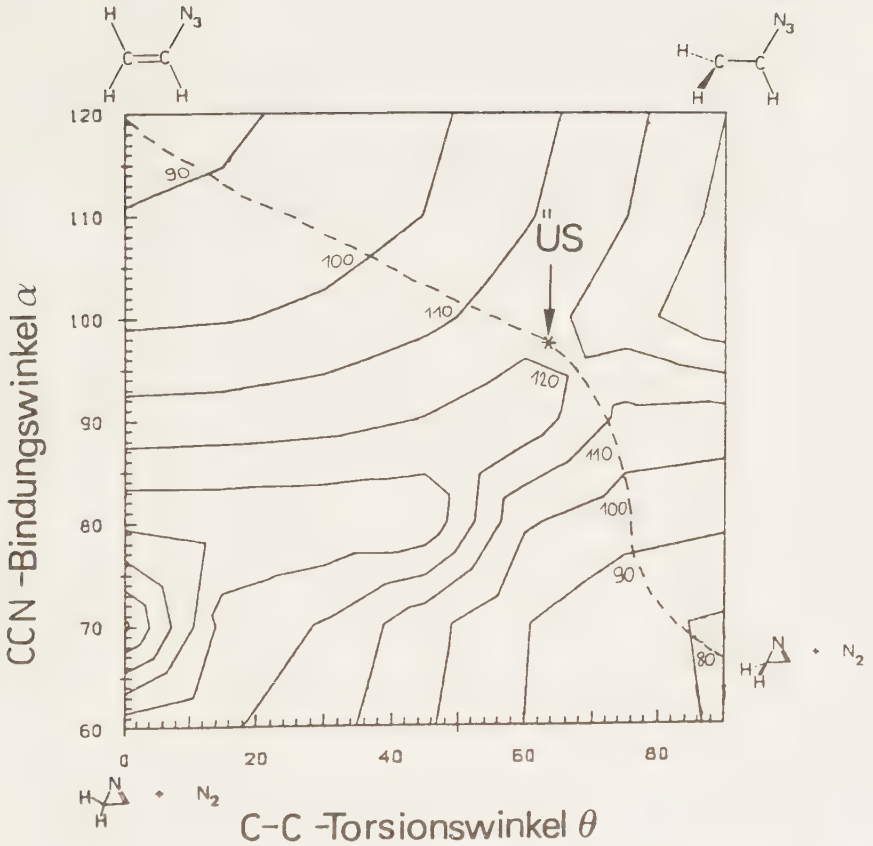


Abb. 22: Zweidimensionale Energiehyperfläche für die synchrone 3,5-Cyclisierung von Vinylazid 165 $\rightarrow$ 2H-Azirin 166 (US = Übergangsstruktur)



Dabei wurde der C-C-Torsionswinkel θ von 0 bis 90° und der CCN-Bindungswinkel α von 120 bis 60° variiert. Abb. 22 zeigt die zweidimensionale Energiehyperfläche für diesen Prozeß. Der C-C-Torsionswinkel ist als Abszisse und der CCN-Bindungswinkel α als Ordinate aufgetragen. Ausgehend vom planaren Vinylazid gelangt man entsprechend der gestrichelten Linie über eine Übergangsstruktur (Abb. 23) mit einem Torsionswinkel von ca. 63° und einem CCN-Bindungswinkel von 95° unter synchroner N_2 -Abspaltung zum 2H-Azirin. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß liegt zwischen 20 und 30 kcal/mol.

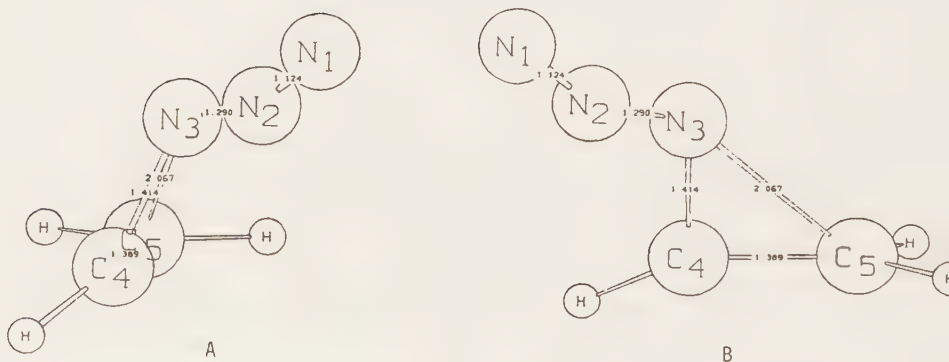


Abb. 23: Übergangsstruktur der synchronen 3,5-Cyclisierung von Vinylazid
165 $\rightarrow$ 2H-Azirin 166

A) Blickrichtung C4-C5-Achse

B) C4-C5-Achse in Papierebene

Diese um ca. 20 - 30 kcal/mol geringere Aktivierungsenergie der N_2 -Abspaltung von Vinylazid verglichen mit Methylazid (MNDO: 52.6 kcal/mol) ist im Einklang mit der experimentell beobachteten wesentlich geringeren thermischen Stabilität von Vinylazid.

Substituenteneinflüsse auf die 3,5-Cyclisierung von Vinylaziden

Im experimentell verwendeten geminalen Vinyl Diazid 111 ist der C=C-Doppelbindungscharakter relativ gering, was sich in dem langen C=C-Bindungsabstand von 1.394 Å und der niedrigen Rotationsbarriere von 20 kcal/mol in 111' ($R^1 = \text{CN}$, $R^2 = \text{CO}_2\text{H}$) widerspiegelt. Die Rotationsbarriere im unsubstituierten Vinylazid ist dagegen mit 44 kcal/mol etwa doppelt so groß. Da in der Übergangsstruktur (Abb. 23) der synchronen 3,5-Cyclisierung ein hoher Grad der Verdrillung der C=C-Bindung erforderlich ist, kann im Falle von 111 eine wesentlich niedrigere Aktivierungsenergie als im berechneten Beispiel erwartet werden.

Ebenso wie bei der 3,5-Cyclisierung (Abb. 22) wurde zur Abschätzung der Aktivierungsenergie der 1,5-Cyclisierung (Weg B, Schema II) für das Modell Vinylazid eine zweidimensionale Energiehyperfläche berechnet (Abb. 24) (s. S. 80).

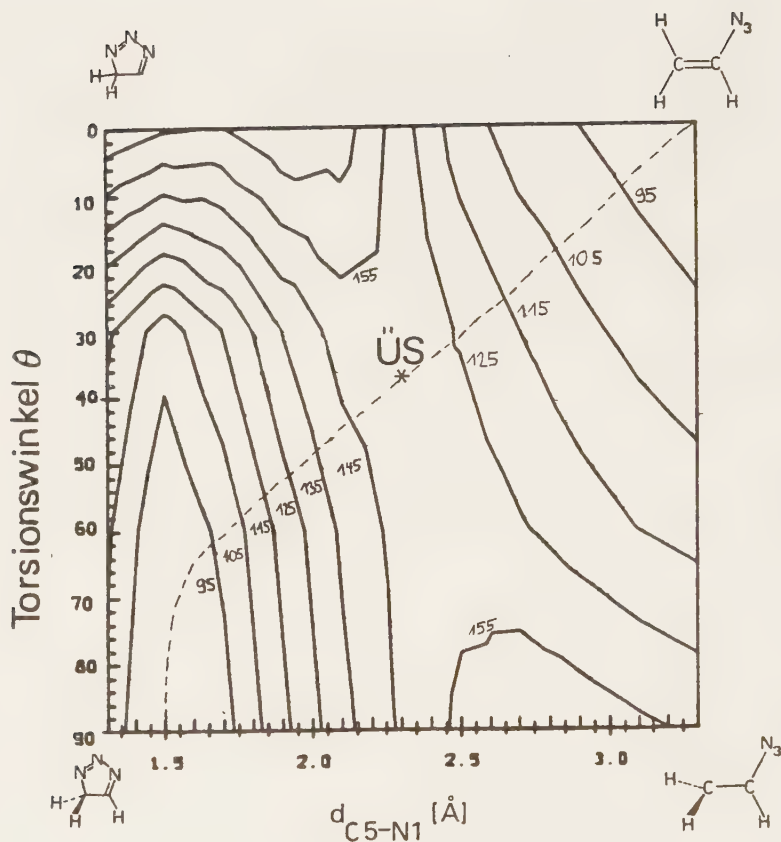


Abb. 24: Zweidimensionale Energiehyperfläche für die 1,5-Cyclisierung
Vinylazid 165 $\rightarrow$ 4H-Triazol 167



Der C5-N1 Abstand ist als Abszisse und der C=C-Torsionswinkel θ ist als Ordinate aufgetragen. Rechts oben befindet sich das planare Vinylazid, links unten das 1,5-Cyclisierungsprodukt das 4H-1.2.3-Triazol. Es ergibt sich für die Übergangsstruktur (Abb. 25) eine Aktivierungsenergie von ca. 50 kcal für die 1,5-Cyclisierung.

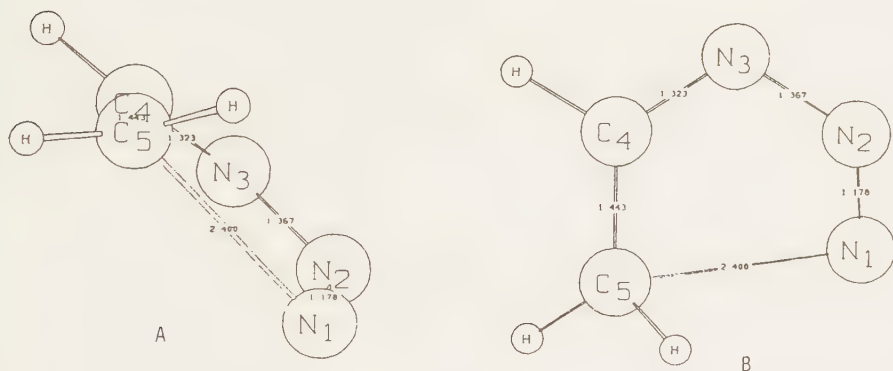


Abb. 25: Übergangsstruktur der synchronen 1,5-Cyclisierung von Vinylazid

165 $\rightarrow$ 4H-Triazol 167

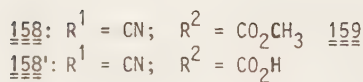
A) Blickrichtung C5-C4-Achse

B) C4-C5-Achse in Papierebene

Unter der Annahme, daß Vinylazid die Verhältnisse im geminalen Vinylldiazid annähernd wiedergibt, folgt aus den Berechnungen (Abb. 22 und Abb. 24), daß die 3,5-Cyclisierung (Schema II, Weg C) um ca. 20 kcal/mol weniger Aktivierungsenergie benötigt als die 1,5-Cyclisierung (Schema II, Weg B).

Ringöffnung des 2H-Azirins 158

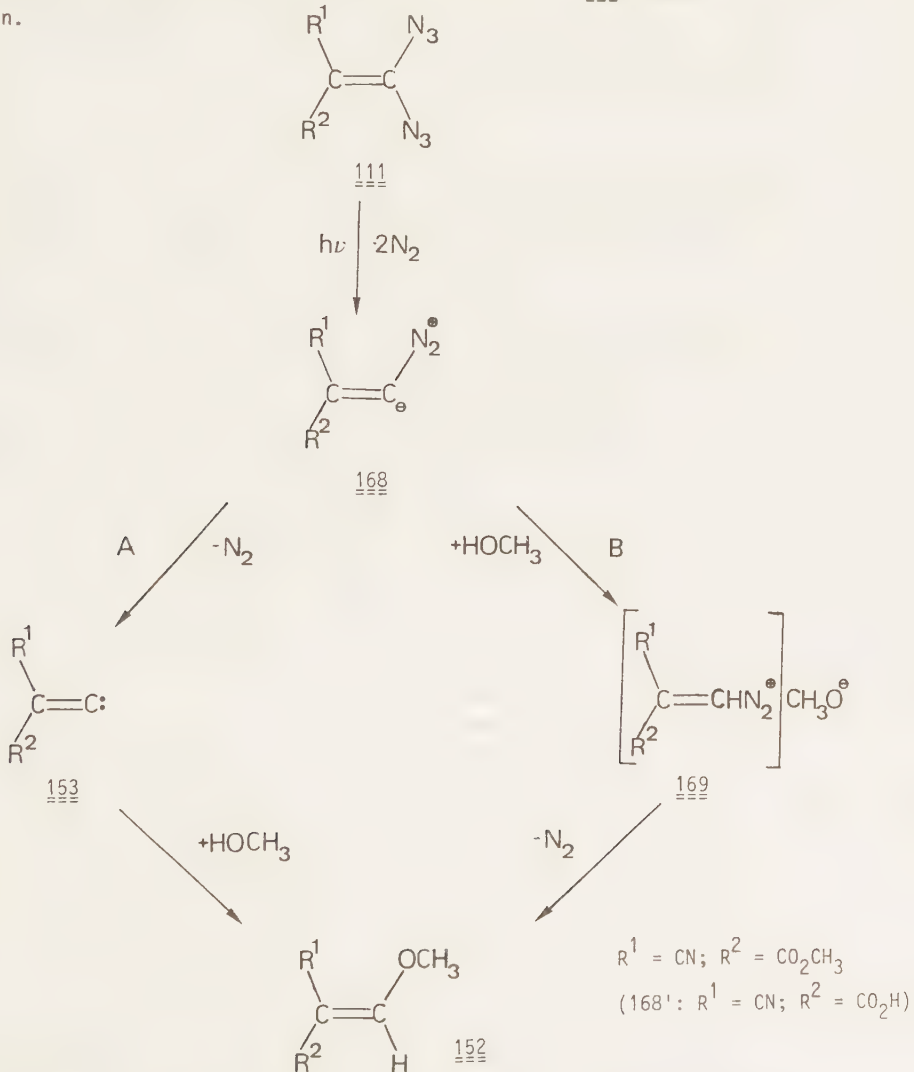
Aus dem 2H-Azirin 158 entsteht unter synchroner N_2 -Abspaltung und C-C-Bindungsbruch das N-Cyanimido-mesoxalsäuremethylesternitril (159).



Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß wurde anhand von 158' zu 25.8 kcal/mol berechnet.

5.2 Photochemischer Zerfall

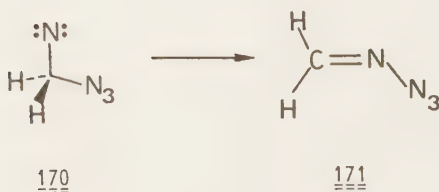
Wie im Schema III gezeigt wird, entsteht unter photochemischen Bedingungen aus dem geminalen Vinylazid 111 der Enoether 152, dessen Bildung am wahrscheinlichsten über die Zwischenstufe des Diazoallens 168 formuliert werden kann.



Schema III: Photochemischer Zerfall des geminalen Vinyl diazids 111 über das Diazoallen 168 zum isolierten Enoether 152

MNDO-Rechnungen lassen vermuten, daß das Diazoallen 168 eine stabile Zwischenstufe darstellt ($\Delta H_f^{\text{MNDO}} = 54.8 \text{ kcal/mol}$). Dieses reagiert mit Methanol zum Vinyl Diazoniumion 169, welches unter anschließender N_2 -Abspaltung zum Enolether 152 reagiert (Schema III, Weg A). Allerdings kann ein Zerfall des Diazoallens 168 in das Vinylcarben 153 und Stickstoff nicht ausgeschlossen werden. Aus 153 und Methanol entsteht ebenfalls der Enolether 152.

Der photochemische und thermische Zerfall des geminalen Vinyl diazids 111 unterscheiden sich darin, daß unter thermischen Bedingungen die Bildung einer Nitrenzwischenstufe 156 (siehe Schema II) energetisch ausgeschlossen werden kann, unter photochemischen Bedingungen jedoch wahrscheinlich ist. Für die Bildung dieser Zwischenstufe wird nach MNDO eine Aktivierungsenergie von 15 kcal/mol abgeschätzt. (Die Abschätzung wurde vorgenommen, am Modellfall der Triplettenergiehyperfläche des Vinylazids 165.) Das Nitren 156 kann zum Azidoazirin 158 (Schema II) cyclisieren, was anschließend zum thermischen Produkt 159 führt, oder in einer WOLFF analogen Umlagerung mit synchroner N_2 -Abspaltung zum Diazoallen 168 führen. Die Aktivierungsenergie für eine derartige Umlagerung wurde am Modell des Azidomethylnitrens 170 zum Azidoimin 171 anhand der Triplettenergiehyperfläche zu 20 kcal/mol berechnet.



6. Experimenteller Teil

6.0 Vorbemerkungen

Alle Schmelzpunkte wurden in einem Kupferblock der Fa. Wagner & Munz ermittelt; sie sind nicht korrigiert. Als Siedepunkte bei Kugelrohrdestillationen werden die entsprechenden Ofentemperaturen genannt.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen (in Klammern sind allgemeingültige Aufnahmebedingungen angegeben):

IR-Spektren: Beckman Acculab 1 bzw. 3
 ^1H -NMR-Spektren: Jeol C-60 HL bzw. PM-X-60 (TMS als interner Standard, 60.00 MHz),
 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Jeol PFT-100 H (TMS intern, 25.15 MHz),
 $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Jeol PFT-100 H (85 proz. H_3PO_4 extern, 40.48 MHz),
Massenspektren: Varian-MAT CH-4B (70 eV).

Alle chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm zu verstehen; positives Vorzeichen bedeutet stets Tieffeldverschiebung. Gegebenenfalls wird der aus den Spektren ermittelte Betrag der Kopplungskonstante J angegeben.

Zur Deutung der Spektren wurden allgemein zugängliche Tabellenwerke, z.B. Lit. ¹⁰⁹⁾ verwendet.

6.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

6.1.1 (2.2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran

Bortrifluorid-diethyletherat ⁹²⁾

148 g (2 mol) wasserfreier Diethylether in einem 1-l-Kolben werden in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und bis zur Sättigung mit Bortrifluorid versetzt. Die Destillation des Kolbeninhalts ergibt reines Bortrifluorid-diethyletherat (Sdp.: 125 - 126°C) in einer - auf das absonbierte Bortrifluorid bezogen - quantitativen Ausbeute von 182 g.

Triethyloxonium-tetrafluoroborat ^{93, 94)}

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler läßt man zu einer Lösung von 284 g (2.0 mol) Bortrifluorid-diethyletherat in 500 ml wasserfreiem Diethylether 148 g (1.6 mol) Epichlorhydrin gerade so rasch zutropfen, daß der Ether kräftig siedet. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 2 h, läßt über Nacht stehen und saugt das Triethyloxonium-tetrafluoroborat unter Feuchtigkeitsausschluß (Stickstoffschutz) ab. Das Salz wird viermal mit wasserfreiem Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt im abgeschmolzenen Röhrchen liegt bei 92°C. Ausbeute: 274 g (90 % bezogen auf Epichlorhydrin).

Ethoxycarbonyl-methyl-triphenyl-phosphoniumbromid ⁹⁵⁾

In einem 2-l-Dreihalskolben mit mechanischem Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden 524 g (2 mol) Triphenylphosphan in 1.2 l wasserfreiem Benzol gelöst und unter Rühren und Eiskühlung langsam mit 334 g (2 mol) Bromessigsäure-ethylester versetzt. Dabei sollte die Temperatur nicht wesentlich über 30°C steigen. Nach der Zugabe wird der zähe Kristallbrei weitere 2 h gerührt und dann über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Das Phosphoniumbromid wird abgesaugt, mit Benzol und Petrol-

ether gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Schmp.: 158°C.
Ausbeute: 712 g (83 %).

Ethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran ⁹⁵⁾

644 g (1.5 mol) Ethoxycarbonyl-methyl-triphenyl-phosphoniumbromid werden bei 40 - 50°C in etwa 2 l Wasser gelöst. Nach Abfiltrieren des Ungelösten wird die wäßrige Phase im Scheidetrichter mit Benzol gewaschen, um noch anhaftenden Bromessigsäure-ethylester zu entfernen. Zu der klaren Lösung wird bei Raumtemperatur unter mechanischem Rühren 20 proz. Natronlauge getropft, bis eine Probe mit Phenolphthalein alkalische Reaktion zeigt. Das ausgefallene Phosphoran wird nach Absaugen und Waschen mit Wasser in Methylenchlorid gelöst und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab, bis die Kristallisation einsetzt, gibt sofort siedenden Essigsäure-ethylester hinzu und rührt den Kristallbrei kräftig durch. Nach dem Abkühlen wird der Kolben über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Das Phosphoran wird abgesaugt und mit wenig Petrolether nachgewaschen. Die Trocknung kann auf Tontellern im Trockenschrank (50°C) erfolgen. Schmp.: 116 - 117°C ⁹⁵⁾; 126°C ⁹⁶⁾. Ausbeute: 439 g (84 %).

Diethoxyvinyl-triphenylphosphonium-tetrafluoroborat ^{97, 98)}

Unter Stickstoffschutz werden in einem 2-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Innenthermometer 228 g (1.2 mol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in möglichst wenig wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Bei 0°C (Eiskühlung) läßt man eine gesättigte Lösung von 418 g (1.2 mol) Ethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran in Methylenchlorid zutropfen. Ein Magnetührer verhindert das Sieden an der Eintropfstelle. Man rührt noch weitere 15 min, dann wird die Lösung auf zwei 2-l-Rundkolben aufgeteilt. Bei Raumtemperatur wird das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer so weit als möglich entfernt; mit Benzol als "Schlepper" werden auch hartnäckig anhaftende Reste des Lösungsmittels entfernt. Der harzige Rück-

stand wird mit jeweils 500 ml Benzol aufgenommen und mit 900 ml 20 proz. wäßriger Sodalösung versetzt, dann bei Raumtemperatur 10 h kräftig gerührt (mechanischer Rührer). Die Benzolschicht wird ausgetauscht und weitere 10 h gerührt. Dabei kristallisiert ein weißes Salz langsam aus, während sich die Benzolschicht zunehmend gelb färbt. Auf einer Nutsche wird das Salz gesammelt, mit wenig kaltem Wasser und Benzol gewaschen, in Methylenchlorid gelöst und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bis zur einsetzenden Kristallisation abgezogen, sofort siedender Essigsäure-ethylester zugesetzt und der Kristallbrei kräftig durchgerührt. Nach einer Nacht im Kühlschrank wird das Diethoxyvinyl-triphenylphosphonium-tetrafluoroborat abgesaugt und im Vakuum bei 50 - 60°C getrocknet. Schmp.: 120 - 122°C. Ausbeute: 377 g (68 %).

(2.2-Diethoxyvinyliden)-triphenylphosphoran (27) 96 - 98)

Aus einer Stahlflasche werden unter Stickstoffschutz und Feuchtigkeitsausschluß etwa 300 - 350 ml Ammoniak in ein Schlenkrohr kondensiert. Darin löst man unter Rühren mit einem Magnetrührer 7.0 g (0.3 mol) Natrium und setzt der dunkelblauen Lösung eine katalytische Menge Eisen-(III)-nitrat zu. Unter Wasserstoffentwicklung und Farbumschlag tritt rasch die Bildung von Natriumamid ein. Unter weiterem Rühren werden 92.0 g (0.2 mol) fein pulverisiertes, trockenes Diethoxyvinyl-triphenylphosphonium-tetrafluoroborat portionsweise hinzugefügt. Nachdem das Ammoniak über ein Quecksilberventil verdunstet ist, wird der Rückstand in 400 ml wasserfreiem Ether etwa 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen über eine Glasfritte wird das klare, gelbe Filtrat im Wasserstrahlvakuum stark eingeeengt (oder sofort weiter umgesetzt). Die ausfallenden - z.T. sehr großen - hellgelben Kristalle werden auf einer Glasfritte gesammelt. Schmp.: 81°C. Ausbeute: 60.0 g (80 %). Die sehr feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle können unter Stickstoff längere Zeit im Kühlschrank aufbewahrt werden.

6.1.2 Darstellung der Vinyl Diazoniumsalze 84

Triethyloxonium-hexachloroantimonat ⁹⁹⁾

165 g (2 mol) Antimonpentachlorid läßt man unter Kühlung auf -70°C bis -80°C, Feuchtigkeitsausschluß und Rühren in 400 ml wasserfreien Ether eintropfen. Die Geschwindigkeit des Eintropfens kann bis zu 4-5 Tropfen pro s betragen, es ist nur durch kräftiges Rühren für rasche Verteilung des Antimonpentachlorids zu sorgen. Da das Antimonpentachlorid in Ether relativ gut löslich ist, fallen erst nach einiger Zeit die weißen Kristalle des Antimonpentachlorid-Etherats aus. Nach Zugabe des Antimonpentachlorids läßt man 25.1 g (1 mol) Epichlorhydrin nicht zu langsam unter starkem Rühren zufließen, worauf sich das Reaktionsgemisch sehr rasch zu einer dichten, weißen Masse verdickt. Nach 1 h entfernt man die Kühlung und rührt noch 2 h bei Raumtemperatur. Das Oxoniumsalz wird nun unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, zur Reinigung sechsmal mit 100 ml wasserfreiem Ether unter gelindem Erwärmen ausgewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 113 g (95 %). Schmp.: 135 - 137°C (Zers.).

2.2-Diethoxy-1-ethendiazoniumhexachloroantimonat ^{100, 101)}

Eine Lösung von 8.3 g (73 mmol) Diazoessigester in 25 ml frisch destilliertem 1.2-Dichlorethan wird mit 10.5 g (24 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat 16 h bei 30°C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Nach Zugabe von 40 ml Tetrachlorkohlenstoff scheidet sich das 2.2-Diethoxy-1-ethendiazoniumhexachloroantimonat aus. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether ausgefällt. Ausbeute: 5.5 g (48 % bezogen auf eingesetztes Oxoniumsalz); weiße luftbeständige Nadeln. Schmp.: 115°C (Zers.).

4-Nitrophenyl-diazoacetpiperidid ¹⁰²⁾

Eine Lösung von 6.2 g (25 mmol) 4-Nitrophenyl-acetpiperidid ^{103, 104)} und 5.0 g (25 mmol) Tosylazid in 50 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid wird unter Feuchtigkeitausschluß mit 5 ml Diethylamin versetzt. Man läßt 1 h bei Raumtemperatur reagieren und fällt anschließend das Reaktionsprodukt durch Eingießen in 200 ml 2N Natriumcarbonatlösung aus. Das rohe "Diazopiperidid" wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 3.7 g (53 %). Schmp.: 85 - 86°C (aus Ethanol).

2-Ethoxy-1-(4-nitrophenyl)-2-piperidino-ethendiazonium-hexachloroantimonat ¹⁰¹⁾

Zu einer Lösung von 2.74 g (10 mmol) 4-Nitrophenyl-diazoacetpiperidid in 40 ml 1,2-Dichlorethan werden unter Feuchtigkeitsausschluß 4.38 g (10 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat gegeben. Nach 4 h fällt das 2-Ethoxy-1-(4-nitrophenyl)-2-piperidino-ethendiazonium-hexachloroantimonat aus. Ausbeute: 3.65 g (57 %). Gelbe, luftbeständige Kristalle. Schmp.: 127°C (Zers.).

6.1.3 2,2-Dichlor-1-cyan-acrylsäuremethylester

(Methoxycarbonyl-cyan)-keten-dimethylmercaptal ¹⁰⁵⁾

40.2 g Natrium (1.75 mol) löst man in 500 ml wasserfreiem Methanol und füllt die Lösung auf 525 ml auf. 300 ml davon versetzt man bei 20°C mit 90 ml (1 mol) Cyanessigsäure-methylester, kühlt auf 5°C ab und läßt 30 ml (0.5 mol) Schwefelkohlenstoff zutropfen (Temperatur nicht über 20°C!). Nach Zugabe weiterer 150 ml der Methylatlösung und Abkühlen auf 10°C werden 15 ml (0.25 mol) Schwefelkohlenstoff zugetropft. Schließlich gibt man die restliche Methylatlösung und noch 7.5 ml (0.125 mol) Schwefel-

kohlenstoff zu. Die Lösung des Dinatriumsalzes wird mit 165 ml (1.75 mol) Dimethylsulfat versetzt (Temperatur nicht über 25°C) und mit Wasser auf 2 l verdünnt. Ausbeute an Ketenmercaptopal: 155 g (87 % d. Th.).

2.2-Dichlor-1-cyan-acrylsäuremethylester 106, 107)

Zu einer bei 0°C ges. Lösung von Chlor in 350 ml Eisessig gibt man unter weiterem Einleiten von Chlor bei einer Temperatur unter 4°C portionsweise eine Lösung von 40.6 g (0.2 mol) (Methoxycarbonyl-cyan)-keten-dimethylmercaptopal in 100 ml Eisessig und setzt das Einleiten von Chlor noch 30 min fort. Durch Destillation erhält man 26.1 g (72 % d. Th.) des Keten-dichlorids, K_p : 44 - 48°C, Schmp.: 58.5 - 60.5°C.
0.005

6.2 Darstellung der Z/E-Dimeren 32a

Zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 2.15 g (5.8 mmol) (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (27) in wasserfreiem Diethylether werden unter Stickstoffschutz 1.3 g (5.8 mmol) 3,5-Di-tert.-butyl-o-benzochinon (28a) gegeben. Man läßt 3 h rühren, verdampft das Lösungsmittel, versetzt den Rückstand mit Methanol, saugt ab und fällt das E-Isomere 32a aus Methylenchlorid/Methanol um. Die Mutterlauge läßt man 2 bis 3 d bei Raumtemperatur offen stehen. Das nunmehr ausgefallene Z-Isomere 32a wird aus Methylenchlorid/Ethanol 3 bis 4 mal umkristallisiert.

Z- und E-5,5',7,7'-Tetra-tert-butyl-2,2,2',2'-tetraethoxy- 3,3'-(2H,2'H)-bi[benzofuran] (32a)

Z-32a Ausb. 0.16 g (8.6 %), grobe gelbe Kristalle, Schmp.: 165°C

IR (KBr): 1380 und 1355 (tert.-Butyl-Gr.), 1150 cm^{-1} (C-O-C)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (t, 12H, OCH_2CH_3); 1.23 (s, 18H, CH_3); 1.33 (s, 18H, CH_3); 3.78 (q, 8H, OCH_2CH_3); 7.16 (d, 2H, $\underline{J} = 2\text{ Hz}$, Aromaten-H); 7.7 (d, 2H, $\underline{J} = 2\text{ Hz}$, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.32$ (4 OCH_2CH_3); 29.42 und 31.82 (12 CH_3); 34.24 und 34.76 (4 $\underline{\text{C}}(\text{C})_4$); 59.63 (4 OCH_2CH_3); 117.82, 123.91, 124.28, 125.79, 130.56, 132.29, 141.97 und 155.49 (12 Aromaten-C, 2 Olefin-C, 2 $\text{C}(\text{O})_3$).

MS (70 eV): $m/e = 636$ (M^+).

E-32a Ausb. 1.3 g (69 %), grobe gelbe Kistalle, Schmp.: 279°C

IR (KBr): 1390 und 1355 (tert.-Butyl-Gr.); 1150 cm^{-1} (C-O-C)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (t, 12H, OCH_2CH_3); 1.23 (s, 18H, CH_3); 1.33 (s, 18H, CH_3); von 3.53 - 3.93 (8H, m, diastereotope Methylenprotonen, OCH_2CH_3); 7.16 (d, 2H, $\underline{J} = 2\text{ Hz}$, Aromaten-H); 8.45 (d, 2H, $\underline{J} = 2\text{ Hz}$, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.16$ (4 OCH_2CH_3); 29.30 und 31.76 (12 CH_3); 34.22 und 34.85 (4 $\underline{\text{C}}(\text{C})_4$); 59.61 (4 OCH_2CH_3); 122.55, 122.85, 122.88, 124.70, 130.04, 130.20, 142.72 und 155.64 (12 Aromaten-C, 2 Olefin-C, 2 $\text{C}(\text{O})_3$)

MS (70 eV): m/e = 636 (M^+)

$C_{40}H_{60}O_6$ (636.9)	Ber. C 75.43	H 9.49
Z- <u>32a</u>	Gef. C 75.27	H 9.42
E- <u>32a</u>	Gef. C 74.39	H 9.43

6.2.1 Saure Hydrolyse der Z/E-Dimeren 32a

5,5',7,7'-Tetra-tert-butyl-2,2-diethoxy- $\Delta^{3,3'}$ (2H,2'H)-bi[benzofuran]-2'-on (44)

1.5 g (2.3 mmol) Z- bzw. E-Isomeres 32a werden in einem Scheidetrichter in Methylenchlorid gelöst, mit 50 ml halbkonz. Salzsäure versetzt und bei Raumtemperatur 20 sek. geschüttelt. Man trennt die organ. Phase rasch ab, trocknet über wasserfreiem Magnesiumsulfat und verdampft das Lösungsmittel. Nach Versetzen des Rückstandes mit Methanol und Anreiben mit einem Glasstab erhält man einen gelben, kristallinen Niederschlag, der aus Methylenchlorid/Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.2 g (92 %). Schmp.: 243 - 244°C.

IR (KBr): 1760 (C=O), 1580 (C=C), 1380 und 1355 (tert-Butyl-Gr.), 1240 (C-O-C), 1100 cm^{-1} (C-O-C)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.16 (t, 6H, OCH_2CH_3); 1.36 (s, 18H, CH_3); 1.47 (s, 18H, CH_3); 3.53 - 4.0 (m, 4H, diastereotope Methylenprotonen, OCH_2CH_3); 7.33 (d, 1H, J = 2 Hz, Aromaten-H); 7.43 (d, 1H, J = 2 Hz, Aromaten-H); 8.50 (d, 1H, J = 2 Hz, Aromaten-H); 9.16 (d, 1H, J = 2 Hz, Aromaten-H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 15.04 (2 OCH_2CH_3); 29.27, 29.69, 31.57 und 31.66 (12 CH_3); 34.34 und 35.06 (4 $C(C)_4$); 60.21 (2 OCH_2CH_3); 118.00 - 158.43 (12 Aromaten-C, 2 Olefin-C, $C(O)_3$); 167.84 (C=O).

MS (70 eV): m/e = 562 (M^+).

$C_{36}H_{50}O_5$ (562.8)	Ber. C 76.82	H 8.95
	Gef. C 77.16	H 8.89

5,5',7',7'-Tetra-tert-butyl-3,3'-(2H,2'H)-bi[benzofuran]-2,2'-dion (45)

Eine Lösung von 1.1 g (2.0 mmol) Monolacton 44 in Methylenchlorid wird mit etwa 50 ml halbkonz. Salzsäure versetzt, 3 d gerührt und wie bei 44 aufgearbeitet.

Ausb. 0.86 g (88 %). Schmp.: 217°C.

IR (KBr): 1750 (C=O), 1380 und 1355 (tert.-Butyl-Gr.), 1250 (C-O-C), 1070 cm⁻¹ (c-O-C)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (s, 18H, CH₃); 1.43 (s, 18H, CH₃); 7.53 (d, 2H, J = 2 Hz, Aromaten-H); 9.07 (d, 2H, J = 2 Hz, Aromaten-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.63 und 30.03 (12 CH₃); 31.48 und 34.43 (2 C(C)₄); 122.79, 123.92, 129.15, 129.16, 132.29, 146.70, 252.73 (12 Aromaten-C, 2 Olefin-C); 167.29 (2 C=O)

MS (70 eV): m/e = 488 (M⁺)

C₃₂H₄₀O₄ (488.6)

Ber. C 78.63 H 8.25

Gef. C 78.24 H 8.30

6.2.2 Abfangreaktion mit Triphenylphosphan

5,7-Di-tert-butyl-3-(triphenylphosphoranylidene)furan-2(3H)-on (48)

Zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 3.27 g (8.27 mmol) (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (27) und 2.2 g (8.27 mmol) Triphenylphosphan in wasserfreiem Diethylether werden unter Stickstoffschutz 1.92 g (8.7 mmol) 3,5-Di-tert.-butyl-o-benzochinon gegeben. Nach 2 h Rühren zieht man bei Raumtemperatur das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird mit Methanol versetzt.

Ausb. 2.9 g (58 %) gelbe Kristalle. Schmp.: 249°C.

IR (KBr): 1680 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0$ (s, 9H, CH_3); 1.47 (s, 9H, CH_3); 5.49 (d, 1H, $\underline{J} = 2$ Hz, Aromaten-H); 6.82 (d, 1H, $\underline{J} = 2$ Hz, Aromaten-H); 7.16 - 8.0 (m, 15H, Aromaten-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.71$ und 31.62 (6 CH_3); 34.34 (2 $\underline{\text{C}}(\text{C})_4$); 47.24 (d, Ylid-C, $^1\underline{J}_{\text{PC}} = 137.33$ Hz); 109.27, 113.64 und 123.42 (d, $^1\underline{J}_{\text{PC}} = 92$ Hz); 129.16 (d, $^3\underline{J}_{\text{PC}} = 12.82$ Hz); 130.77, 131.70 (d, $^2\underline{J}_{\text{PC}} = 13.47$ Hz); 133.12 (d, $^4\underline{J}_{\text{PC}} = 3.05$ Hz); 133.97 (d, $^2\underline{J}_{\text{PC}} = 10.38$ Hz); 143.28, 145.03 (d, $^3\underline{J}_{\text{PC}} = 15.87$ Hz, Aromaten-C); 172.21 (d, C=O, $^2\underline{J}_{\text{PC}} = 18.93$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.93$

MS (70 eV): $m/e = 506$ (M^+).

$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$ (506.6)

Ber. C 80.60 H 6.96

Gef. C 80.42 H 6.91

6.3 Darstellung der 1H-1,2,3-Triazole (95Aa-h) und (95Ba-h)

6.3.1 5-Ethoxy-1H-1,2,3-triazole

Allgemeine Vorschrift

Man tropft zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 30 mmol primären Amin in 100 ml wasserfreiem Diethylether während 30 min 100 ml einer Aufschlämmung von 4.78 g (10 mmol) 2,2-Diethoxy-1-ethendiazoniumhexachloroantimonat. Man läßt das Gemisch innerhalb von 1 h auf 0°C erwärmen, rührt weitere 3 h und überführt das ausgefallene Ammoniumhexachloroantimonat zusammen mit dem überschüssigen Amin durch Zusatz von 100 ml 0.5 N NaOH in die wäBr. Phase. Danach wird wie üblich aufgearbeitet und der ölige Rückstand im Kugelrohr destilliert.

5-Ethoxy-1H-1,2,3-triazol (95Aa)

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit siedendem Toluol extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Toluols verbleibende Rückstand wird sublimiert.

Ausb. 0.73 g (65 %); Schmp.: 75°C , Lit. ⁷⁰⁾, Sublimation.

IR (KBr): 1570 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (t, 3H, OCH_2CH_3); 4.23 (q, 2H, OCH_2CH_3); 7.13 (s, 1H, CH); 12.93 (s, breit, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.68$ (OCH_2CH_3); 66.34 (OCH_2CH_3); 118.52 (=CH); 161.02 (=COEt).

MS (70 eV): $m/e = 113$ (M^+)

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (113.1)

Ber. C 42.47 H 6.23 N 37.15

Gef. C 42.25 H 6.22 N 37.47

1-Isopropyl-5-ethoxy-1H-1.2.3-triazol (95Ab)

Ausb. 0.96 g (62 %); Sdp.: 71°C/0.1 Torr

IR (100 %): 1570 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.45 (t, 3H, OCH_2CH_3); 1.53 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4.18 (q, 2H, OCH_2CH_3); 4.63 (sept, 1H, NCH); 7.07 (s, 1H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.62 (OCH_2CH_3); 21.66 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 49.11 (NCH); 68.38 (OCH_2CH_3); 113.82 (=CH); 150.98 (=COEt).

MS (70 eV): m/e = 155 (M^+).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (155.2)

Ber. C 54.17 H 8.43 N 27.08

Gef. C 53.80 H 8.42 N 27.28

1-Cyclopropyl-5-ethoxy-1H-1.2.3-triazol (95Ac)

Ausb. 0.38 g (25 %); Sdp.: 84°C/0.1 Torr

IR (100 %): 1575 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.00 bis 1.30 (m, 4H, Cyclopropyl); 1.47 (t, 3H, OCH_2CH_3); 3.45 (mc, 1H, NCH); 4.17 (q, 2H, OCH_2CH_3); 6.93 (s, 1H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.98 (2 CH_2); 14.62 (OCH_2CH_3); 27.55 (NCH); 68.52 (OCH_2CH_3); 113.70 (=CH); 150.97 (=COEt).

MS (70 eV): m/e = 153 (M^+)

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (153.2)

Ber. C 54.88 H 7.24 N 27.43

Gef. C 54.74 H 7.24 N 26.70

1-Cyclopentyl-5-ethoxy-1H-1.2.3-triazol (95Ad)

Ausb. 1.1 g (61 %); Sdp.: 103°C/0.1 Torr

IR (100 %): 1580 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57$ (t, 3H, OCH_2CH_3); 1.84 bis 2.37 (m, 8H, CH_2); 4.27 (q, 2H, OCH_2CH_3); 4.78 (mc, 1H, NCH); 7.07 (s, 1H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.63$ (OCH_2CH_3); 24.49 und 32.11 (4 CH_2); 57.71 (NCH); 68.44 (OCH_2CH_3), 113.77 (=CH); 151.33 (=COEt).

MS (70 eV): $m/e = 181$ (M^+).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (181.2)

Ber. C 59.64 H 8.34 N 23.19

Gef. C 59.45 H 8.33 N 23.46

1-Cyclohexyl-5-ethoxy-1H-1.2.3-triazol (95Ae)

Ausb. 1.2 g (62 %); Sdp.: 110°C/0.1 Torr

IR (100 %): 1570 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$ (t, 3H, OCH_2CH_3); 1.75 bis 2.13 (m, 10H, CH_2); 4.13 (q, 2H, OCH_2CH_3) und (m, 1H, NCH, verdeckt); 7.0 (s, 1H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.65$ (OCH_2CH_3); 25.21, 25.55 und 31.94 (10 CH_2); 56.58 (NCH); 68.41 (OCH_2CH_3); 113.66 (=CH); 150.98 (=COEt).

MS (70 eV): $m/e = 195$ (M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (195.3)

Ber. C 61.51 H 8.78 N 21.51

Gef. C 61.18 H 8.79 N 21.30

1-Benzyl-5-ethoxy-1H-1,2,3-triazol (95Af)

Ausb. 1.1 g (56 %); Schmp.: 43°C aus Diethylether/n-Hexan (1:2).

IR (KBr): 1600 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.32$ (t, 3H, OCH_2CH_3); 4.05 (q, 2H, OCH_2CH_3); 5.25 (s, 2H, NCH_2); 6.3 (s, 1H, CH); 7.23 (s, 5H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.51$ (OCH_2CH_3); 49.70 (NCH_2); 68.65 (OCH_2CH_3); 113.72, 127.82, 128.06, 128.64, 135.07, 151.59 (6 Aromaten-C und 2 Olefin-C).

MS (70 eV): m/e 203 (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (203.2)

Ber. C 65.00 H 6.44 N 20.67

Gef. C 64.86 H 6.40 N 20.46

5-Ethoxy-1-(3,4,5-trimethoxybenzyl)-1H-1,2,3-triazol (95Ag)

Anstelle der Kugelrohrdestillation wird chromatographiert (Kieselgel 60 F₂₅₄/Diethylether).

Ausb. 1.6 g (54 %); Schmp.: 84°C aus n-Hexan.

IR (KBr): 1600 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (t, 3H, OCH_2CH_3); 3.80 (s, 9H, OCH_3); 4.13 (q, 2H, OCH_2CH_3); 5.20 (s, 2H, NCH_2); 6.47 (s, 2H, Aromaten-H); 7.0 (s, 1H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.02$ (OCH_2CH_3); 56.09 und 60.76 (OCH_3); 68.68 (OCH_2CH_3); 105.14, 113.75, 130.59, 137.78, 151.56, 153.31 (2 Olefin-C und 6 Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 293 (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ (293.3)

Ber. C 57.32 H 6.53 N 14.32

Gef. C 57.75 H 6.55 N 13.99

5-Ethoxy-1-(2-furfuryl)-1H-1,2,3-triazol (95Ah)

Ausb. 1.4 g (71 %); Schmp.: 52°C aus Diethylether/n-Hexan (1:2)

IR (KBr): 1570 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.43 (t, 3H, OCH_2CH_3); 4.13 (q, 2H, OCH_2CH_3); 5.23 (s, 2H, NCH_2); 6.30 (mc, 2H, CH); 7.0 (s, 1H, CH); 7.30 (mc, 1H, OCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.53 (OCH_2CH_3); 42.45 (NCH_2); 68.86 (OCH_2CH_3); 109.27, 110.57, 113.61, 142.82, 148.67, 151.64 (4 Furan-C und 2 Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 193 (M^+).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (193.2)

Ber. C 55.95 H 5.74 N 21.75

Gef. C 56.06 H 5.88 N 21.70

6.3.2 4-(4-Nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1,2,3-triazole (95Ba-h)

Allgemeine Vorschrift

Zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 15 mmol primären Amin in 100 ml wasserfreiem Diethylether gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß spatelweise 3.17 g (5 mmol) 2-Ethoxy-1-(4-nitrophenyl)-2-piperidino-ethendiazonium-hexachloroantimonat. Man läßt das Gemisch innerhalb von 10 h auf 0°C erwärmen, rührt noch 1 h und überführt das ausgefallene Ammoniumhexachloroantimonat zusammen mit dem überschüssigen Amin durch Zusatz von 100 ml 0.5 N NaOH in die wäßrige Phase. Danach wird wie üblich gearbeitet und der ölige Rückstand aus Diethylether umkristallisiert.

4-(4-Nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1.2.3-triazol (95Ba)

Ausb. 0.66 g (48 %). Schmp.: 108°C (aus Diethylether).

IR (KBr): 1580 (C=C), 1510 und 1340 cm^{-1} (C-NO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.66 (mc, 6H, CH₂); 2.93 und 3.25 (mc, 4H, NCH₂); 8.03 (mc, 4H, Aromaten-H); 9.10 (s, breit, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.36 und 25.63 (3 CH₂); 45.96 (2 CH₂); 123.95, 128.68, 140.12, 149.74, 164.93 und 172.85 (6 Aromaten-C und 2 Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 273 (M⁺)

C₁₃H₁₅N₅O₂ (273.3)

Ber. C 57.13 H 5.53 N 25.63

Gef. C 57.24 H 5.44 N 25.14

1-Isopropyl-4-(4-nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1.2.3-triazol (95Bb)

Ausb. 1.02 g (65 %). Schmp.: 147°C (aus Diethylether).

IR (KBr): 1600 (C=C), 1500 und 1340 cm^{-1} (C-NO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60 (d, 6H, CH₃); 1.63 (mc, 6H, CH₂); 2.97 (s, breit, 4H, NCH₂); 4.67 (sept., 1H, NCH); 8.13 (mc, 4H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.84, 23.75 und 26.48 (3 CH₂ bzw. 2 CH₃); 49.87 und 51.96 (2 NCH₂ bzw. NCH); 123.61, 128.07, 136.93, 138.42, 142.49 und 146.89 (6 Aromaten-C und 2 Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 315 (M⁺).

C₁₆H₂₁N₅O₂ (315.4)

Ber. C 60.93 H 6.72 N 22.21

Gef. C 61.15 H 6.64 N 22.37

1-Cyclopropyl-4-(4-nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1.2.3-triazol (95Bc)

Ausb. 0.70 g (44 %). Schmp.: 159°C (aus Diethylether).

IR (KBr): 1600 (C=C), 1520 und 1350 cm^{-1} (C-NO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 - 1.83 (m, 10H, CH₂); 3.07 (mc, 5H, NCH, NCH₂); 8.03 (mc, 4H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 7.49, 23.78, 26.39 (5 CH₂); 30.62 und 51.36 (NCH bzw. 2 NCH₂); 123.65, 127.38, 135.75, 138.17, 144.88 und 146.73 (6 Aromaten-C und 2 Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 313 (M⁺).

C₁₆H₁₉N₅O₂ (313.4)

Ber. C 61.33 H 6.11 N 22.35

Gef. C 60.98 H 5.92 N 22.67

1-Cyclopentyl-4-(4-nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1.2.3-triazol (95Bd)

Ausb. 1.09 g (64 %). Schmp.: 138°C (aus Diethylether).

IR (KBr): 1600 (C=C), 1510 und 1340 cm^{-1} (C-NO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.53 - 2.33 (m, 14H, CH₂); 3.03 (mc, 4H, NCH₂); 4.81 (mc, 1H, NCH); 8.10 (mc, 4H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.78, 24.91, 26.48 und 33.55 (7 CH₂); 51.96 und 58.36 (NCH bzw. 2 NCH₂); 123.61, 128.05, 136.81, 138.42, 143.12 und 146.88 (6 Aromaten-C und 2 Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 341 (M⁺).

C₁₈H₂₃N₅O₂ (341.4)

Ber. C 63.32 H 6.79 N 20.57

Gef. C 63.20 H 6.60 N 20.45

1-Cyclohexyl-4-(4-nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1.2.3-triazol (95Be)

Ausb. 1.01 g (57 %). Schmp.: 143°C (aus Diethylether).

IR (KBr): 1600 (C=C), 1500 und 1340 cm^{-1} (C-NO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 - 2.26 (m, 16H, CH₂); 3.00 (mc, 4H, NCH₂); 4.23 (mc, 1H, NCH); 8.13 (mc, 4H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.78, 25.12, 25.87, 26.54 und 33.19 (8 CH₂); 51.99 und 57.55 (2 NCH₂ bzw. NCH); 123.65, 127.98, 136.72, 138.39, 142.54 und 146.91 (6 Aromaten-C und 2 Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 355 (M⁺).

C₁₉H₂₅N₅O₂ (355.45)

Ber. C 64.20 H 7.09 N 19.70

Gef. C 63.79 H 6.95 N 19.67

1-Benzyl-4-(4-nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1.2.3-triazol (95Bf)

Ausb. 1.28 g (71 %). Schmp.: 121°C (aus Diethylether).

IR (KBr): 1600 (C=C), 1510 und 1345 cm^{-1} (C-NO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60 (mc, 6H, CH₂); 2.83 (mc, 4H, NCH₂); 5.50 (s, 2H, Benzyl-CH₂); 7.27 (s, 5H, Aromaten-H); 8.10 (mc, 4H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.63 und 26.24 (3 CH₂); 51.27 und 51.63 (Benzyl-C bzw. 2 NCH₂); 123.67, 127.19, 128.10, 128.29, 128.50, 128.86, 135.57 und 138.08 (12 Aromaten-C und 2 Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 363 (M⁺).

C₂₀H₂₁N₅O₂ (363.4)

Ber. C 66.10 H 5.82 N 19.27

Gef. C 66.41 H 5.76 N 19.49.

4-(4-Nitrophenyl)-5-piperidino-1-(3,4,5-trimethoxybenzyl)-
1H-1.2.3-triazol (95B_g)

Ausb. 1.42 g (63 %). Schmp.: 104°C (aus Diethylether).

IR (KBr): 1600 (C=C), 1510 und 1345 cm⁻¹ (C-NO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.53 (mc, 6H, CH₂); 2.83 (mc, 4H, NCH₂); 3.80 (s, 9H, OCH₃); 5.33 (s, 2H, Benzyl-CH₂); 6.47 (s, 2H, Aromaten-H); 8.03 (mc, 4H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.69, 26.39 (3 CH₂); 51.14 und 51.18 (Benzyl-C bzw. 2 NCH₂); 56.21 und 60.91 (3 OCH₃); 104.60, 123.68, 128.32, 130.96, 137.08, 137.96, 143.51, 147.06 und 153.56 (12 Aromaten-C und 2 Olefin-C, 2 Signale fallen zusammen).

MS (70 eV): m/e = 453 (M⁺).

C ₂₃ H ₂₇ N ₅ O ₅ (453.5)	Ber. C 60.91	H 6.00	N 15.44
	Gef. C 61.05	H 6.04	N 15.24

1-(2-Furfuryl)-4-(4-nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1.2.3-triazol (95B_h)

Ausb. 1.41 g (80 %). Schmp.: 97°C (aus Diethylether).

IR (KBr): 1600 (C=C), 1510 und 1350 cm⁻¹ (C-NO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.77 (mc, 6H, CH₂); 3.00 (mc, 4H, NCH₂); 5.50 (s, 2H, Furfuryl-CH₂); 6.43 (mc, 2H, CH); 7.43 (mc, 1H, OCH); 8.23 (mc, 4H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.69 und 26.33 (3 CH₂); 44.11 und 51.75 (Furfuryl-C bzw. 2 NCH₂); 109.36, 110.79, 123.68, 128.17, 136.84, 137.96, 142.91, 143.46, 147.00 und 148.12 (6 Aromaten-C, 2 Olefin-C und 4 Furan-C).

MS (70 eV): m/e = 353 (M⁺).

C ₁₈ H ₁₉ N ₅ O ₃ (353.4)	Ber. C 61.18	H 5.47	N 19.82
	Gef. C 61.26	H 5.54	N 19.98

6.4 Geminales Vinylidiazid (111):

2.2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester (111)

1 g (15.4 mmol) Natriumazid wird bei -15°C in 40 ml Aceton/Wasser 1:1 gelöst. Unter kräftigem Rühren fügt man eine Lösung von 0.56 g (30.8 mmol) 2.2-Dichlor-1-cyan-acrylsäuremethylester in 2 ml Aceton zu. Man erhält zunächst eine klare Lösung und nach 20 s eine Fällung. Nach 2 min. saugt man ab und wäscht den Rückstand mit Aceton/Wasser 1:1. Gelb-grünliche Kristalle, Schmp. 74°C (sehr heftig unter Zers.), Ausb. 0.51 g (86 %).

IR (KBr): 2180 (CN), 2160 (N_3), 1710 (C=O), 1530 cm^{-1} (C=C).

UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 244 (4.10), 304 (4.34)$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.87$ (s, 3H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 53.08$ (OCH_3); 80.01 (Olefin-C); 113.70 (CN); 159.90 und 162.33 (Olefin-C oder C=O).

MS (70 eV): $m/e = 193 (\text{M}^+)$.

6.4.1 Thermische Zersetzung in Methanol

Oxalsäuredimethylester-N-cyanimid (113)

Zu 30 ml nahezu siedendem, wasserfreiem Methanol fügt man portionsweise 0.58 g (30.8 mmol) 2.2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester. Man läßt noch 30 min. rühren; nach dem Abdestillieren des Methanols erhält man ein schwach gelbes Öl, das bei Zugabe von Diethylether auskristallisiert. Ausb. 0.32 g (75 %). Schmp.: 54°C (aus Diethylether).

IR (KBr): 2200 (CN), 1750 (C=O), 1630 (C=N), 1350 cm^{-1} (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.07$ (s, 3H, OCH_3); 4.10 (s, 3H, OCH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 54.36$ und 57.94 (2 OCH_3); 110.23 (CN); 155.37 und 164.57 (C=N oder C=O).

MS (70 eV): $m/e = 142$ (M^+).

$C_5H_6N_2O_3$	(142.1)	Ber. C 42.26	H 4.26	N 19.71
		Gef. C 41.97	H 4.21	N 19.68

6.4.2 Abfangreaktionen des N-Cyanimido-mesoxalsäuremethylesternitrils

N-Cyano-N'-phenyl-oxalsäuremonomethylesteramidin (113b)

Eine Lösung von 0.47 g (52 mmol) Anilin in 80 ml Dichlormethan wird bei 35°C mit 0.5 g (26 mmol) 2.2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester versetzt. Man erhitzt 1 h zum Rückfluß und läßt noch 1 h bei Raumtemperatur reagieren. Das Lösungsmittel wird i. Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit Methylenchlorid/Diethylether (1:10) verrieben. Weiße Kristalle. Ausb. 0.42 g (81 %). Schmp.: 159°C (aus Dichlormethan(Diethylether)).

IR (KBr): 2180 (CN), 1740 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=N).

1H -NMR ($[D_6]$ Aceton/ $[D_6]$ DMSO): $\delta = 4.00$ (s, 3H, OCH₃); 7.20 - 7.76 (m, 5 Aromaten-H und ein NH).

^{13}C -NMR $[D_6]$ DMSO: $\delta = 53.87$ (OCH₃); 114.03 (CN); 122.55, 126.28, 128.74 und 136.17 (6 Aromaten-C); 155.56 und 157.95 (C=N oder C=O).

MS (70 eV): $m/e = 203$ (M^+).

$C_{10}H_9O_2N_3$	(203.2)	Ber. C 59.11	H 4.46	N 20.68
		Gef. C 58.25	H 4.40	N 20.60

N-Cyano-N'-1-naphthyl-oxalsäuremonomethylesteramidin (118)

Zu einer Lösung von 0.37 g (26 mmol) 1-Naphthylamin in 80 ml Dichlormethan werden bei 35°C 0.50 g (26 mmol) 2.2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester gegeben. Man rückfluß 1 h und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der ölige Rückstand wird mit Diethylether versetzt.

Ausb. 0.48 g (76 %). Schmp.: 133°C (aus Diethylether).

IR (KBr): 2160 (CN), 1750 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=N).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.94 (s, 1H, NH); 4.16 (s, 3H, OCH_3); 7.48 - 8.13 (m, 7H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 54.94 (OCH_3); 113.30 (CN); 120.16, 122.07, 125.28, 126.68, 126.98, 127.32, 128.38, 128.99, 129.89 und 133.93 (10 Aromaten-C); 152.95 und 158.20 (C=N- oder C=O).

MS (70 eV): m/e = 253 (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (253.3)

Ber. C 66.39 H 4.38 N 16.59

Gef. C 66.19 H 4.29 N 16.49

2-Carbomethoxy-1.2-dicyano-4.5-dimethyl-1.2.3.6-tetrahydropyridin (120)

0.8 g (41 mmol) 2.2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester werden bei Raumtemperatur in 20 ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 1 ml (114 mmol) 2.3-Dimethyl-butadien läßt man die Lösung 12 h stehen. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des überschüssigen Diens erhält man bei Zugabe von Diethylether das Produkt.

Ausb. 0.56 g (66 %). Schmp.: 82°C (aus Diethylether).

IR (KBr): 2240 (CN), 1780 cm^{-1} (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.06 (mc, 3H, CH_3); 1.20 (mc, 3H, CH_3); 2.23 (mc, 2H, CH_2); 3.33 (mc, 2H, CH_2); 3.36 (s, 3H, OCH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.71 (CH_3); 18.41 (CH_3); 38.10 (CH_2); 51.08 (CH_2); 54.84 (OCH_3); 59.61 (C-N); 113.30 und 114.01 (2 CN); 120.73 und 121.76 (2 Olefin-C); 163.99 (C=O).

MS (70 eV): m/e = 219 (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (219.3)

Ber. C 60.25 H 5.80 N 19.62

Gef. C 60.01 H 5.73 N 19.42

6.4.3 4H-Triazole

5-Anilino-4-carbomethoxy-4-cyano-4H-1.2.3-triazol (140a)

Eine Lösung von 0.47 g (52 mmol) Anilin in 80 ml Dichlormethan wird bei 0°C mit 0.5 g (26 mmol) 2.2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester versetzt. Man läßt 10 h bei 0°C rühren und langsam auf Raumtemperatur erwärmen.

Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit Dichlormethan/Diethylether verrieben.

Ausb. 0.38 g (61 %). Schmp.: 169°C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:10).

IR (KBr): 2200 (CN), 1680 (C=O), 1570 cm^{-1} (C=N).

^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.66 (s, 3H, OCH_3); 7.66 (s, 5H, Aromaten-H); NH nicht erkennbar.

^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 50.05 und 51.51 (OCH_3 oder C-N); 115.76 (CN); 128.38, 130.01, 133.84 und 139.91 (6 Aromaten-C); 149.61 und 168.08 (C=N- oder C=O).

MS (70 eV): m/e = 243 (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5$ (243.2)

Ber. C 54.31 H 3.73 N 28.80

Gef. C 54.33 H 3.68 N 29.16

5(1-Adamantylamino)-4-carbomethoxy-4-cyano-4H-1.2.3-triazol (140b)

Zu einer Suspension von 0.4 g (26 mmol) 1-Adamantylamin in 80 ml Dichlormethan gibt man bei 30°C unter Feuchtigkeitsausschluß 0.5 g (26 mmol) 2.2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester. Man erhitzt 2 h zum Rückfluß und läßt noch weitere 3 h bei Raumtemperatur reagieren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Dichlormethan aufgenommen und durch präp. DC (Kieselgel 60 F₂₅₄/Dichlormethan) gereinigt. Ausb. 0.47 g (60 %). Schmp.: 121°C (Zers.).

IR (KBr): 2200 (CN), 1670 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=N).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.66 - 2.03 (m, 15 Adamantyl-H und NH), 3.63 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.45, 35.86, 42.29 (9 Adamantyl-C); 51.78 (OCH₃); 55.63 und 64.64 (C-N oder C-NH); 116.06 (CN); 159.71 und 169.11 (C=N- oder C=O).

MS (70 eV): m/e = 301 (M⁺).

C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₂ (301.4)	Ber. C 59.78	H 6.36	N 23.24
	Gef. C 60.07	H 6.20	N 23.20

6.4.4 Umsetzung mit Triphenylphosphan

4-Cyano-5-methoxy-isoxazol-3-yliminotriphenylphosphoran (151)

Eine Lösung von 0.70 g (31 mmol) Triphenylphosphan in 100 ml wasserfreiem Benzol wird unter Feuchtigkeitsausschluß portionsweise mit 0.58 g (31 mmol) 2.2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester versetzt. Man läßt 12 h rühren und filtriert. Das Benzol wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Diethylether versetzt. Weiße Kristalle. Schmp.: 175°C (Zers.). Ausb. 0.75 g (62 %).

IR (KBr): 2200 (CN), 1650 (C=C), 1560 (C=N), 1220 cm^{-1} (P=N).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.00 (s, 3H, OCH_3), 7.2 - 7.9 (m, 15H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 59.27 (OCH_3); 85.72 (Isoxazol-C); 114.91 (CN);

127.68 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}}$ = 103 Hz, Aromaten-C); 128.71 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}}$ = 12 Hz, Aromaten-C);

132.53 (s, Aromaten-C); 132.94 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}}$ = 10 Hz, Aromaten-C); 154.46 (d,

$^2\text{J}_{\text{PC}}$ = 9 Hz, Isoxazol-C) und 160.80 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}}$ = 3 Hz, Isoxazol-C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.75.

MS (70 eV): m/e = 399 (M^+).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3$ (399.4)

Ber. C 69.17 H 4.54 N 10.52

Gef. C 68.81 H 4.70 N 9.82

6.4.5 Photochemisches Verhalten

Eine sauerstofffreie, methanolische Lösung von 0.58 g (31 mmol) 2.2-Diazido-1-cyan-acrylsäuremethylester wird 3 h bei -30°C bestrahlt (Original HANAU, Hochdruckstrahler TQ 150). Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und destilliert das Lösungsmittel ab. Neben dem thermischen Produkt (70 % Ausb. s. 6.4.1) entsteht das "Photo"-Produkt der E-Methoxymethylen-cyanessigsäuremethylester ¹⁰⁸⁾ (152). Schmp.: 82°C .

E-Methoxymethylen-cyanessigsäuremethylester (152)

IR (KBr): 2220 (CN), 1720 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.80 (s, 3H, OCH_3); 4.16 (s, 3H, OCH_3); 8.03 (s, 1H, CH).

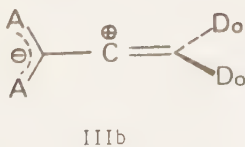
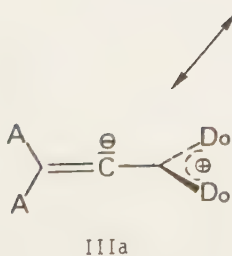
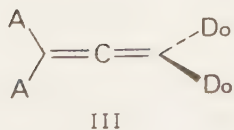
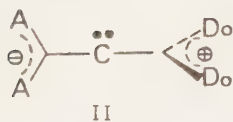
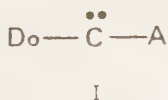
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 52.54 und 64.40 (2 OCH_3); 86.33 (Olefin-C); 112.63 (CN); 163.20 (Olefin-C); 173.82 (C=O).

MS (70 eV): m/e = 141 (M^+).

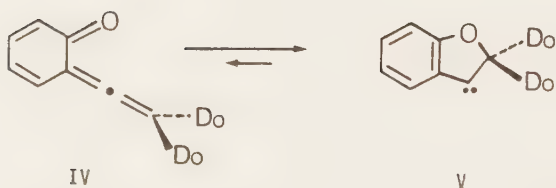
7. Zusammenfassung und Ausblick

Teil I

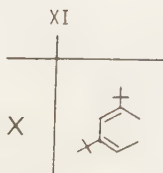
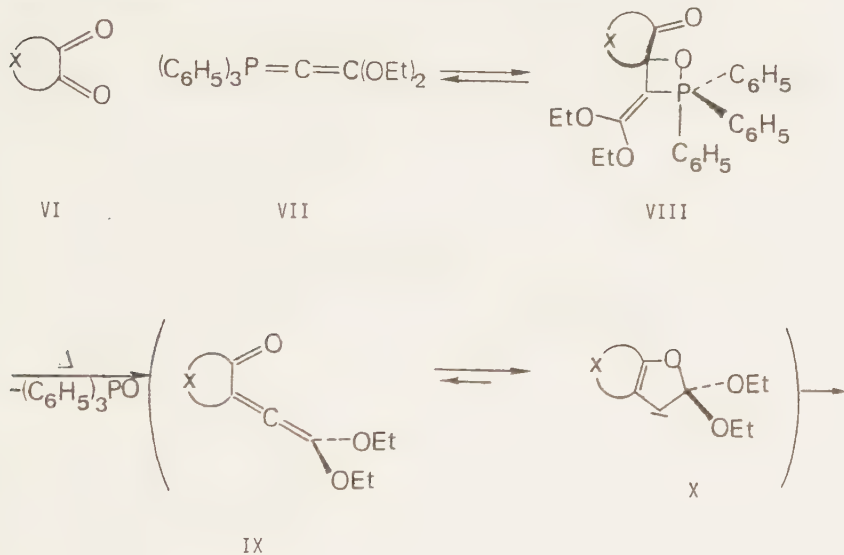
Ersetzt man in einem ambiphilen Carben I den Donorsubstituenten (Do) durch ein stabilisiertes Anion und den Akzeptorsubstituenten (A) durch ein stabilisiertes Kation, so gelangt man zu einem dipolaren Carben II, das man auch als Allen III betrachten kann. Für derartige "push-pull"-substituierte Allene III erwartet man nun ebenfalls Ambiphilie, d.h. nucleophilen und elektrophilen Charakter ihres Zentralatoms C-2. Darüber hinaus sollten die Allene III aber auch carbenähnliche Reaktionen eingehen können.



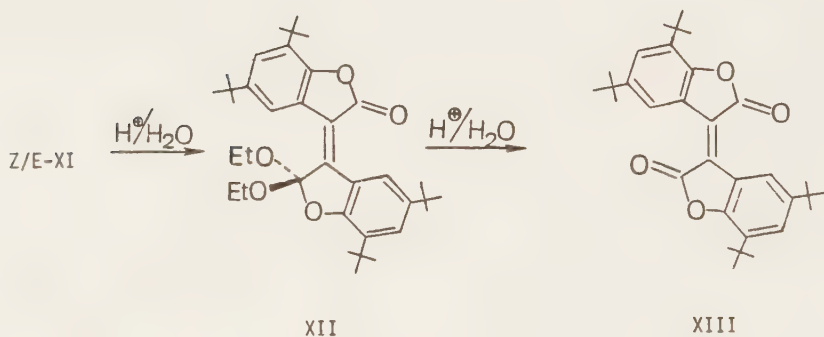
Aufgrund eines erheblichen Gewinns an Aromatisierungsenergie beim Übergang Allen IV / Carben V sollten o-benzochinoide Donor/Akzeptor-Allene ausgeprägten Carbencharakter aufweisen. Ziel von Teil I der vorliegenden Arbeit war es, derartige o-benzochinoide Donor/Akzeptor-Allene darzustellen und ihr Reaktionsverhalten zu studieren.



Bei der Umsetzung des (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphorans (VII) mit dem o-Chinon VI entsteht zunächst das Oxaphosphetan VIII. Dieses ist thermisch sehr instabil und liefert unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid intermediär das o-chinoide Donor/Akzeptor-Allen IX. Wir nehmen an, daß dieses Allen in das Carben X übergeht, das dann spontan zu den diastereomeren Olefinen XI dimerisiert.

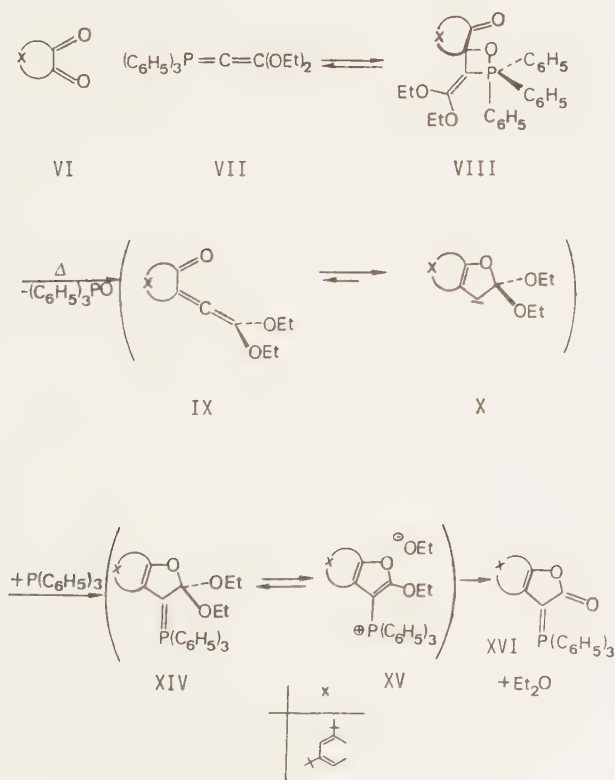


Bei der vorsichtigen sauren Hydrolyse des Z- bzw. E-Orthoesters XI entsteht aufgrund einer gleichzeitig erfolgenden säurekatalysierten Z/E-Isomerisierung in beiden Fällen nur das thermodynamisch stabilere E-Mono-lacton XII. Dieses geht schließlich unter schärferen Bedingungen quantitativ in das Bislacton XIII über.



Nimmt man die Thermolyse des Oxaphosphetans VIII in Gegenwart von Triphenylphosphan vor, so entsteht intermediär zunächst das Orthoesterphosphoran XIV. Dieses stabilisiert sich über das Phosphonium-ethylat XV unter Eliminierung von Ether zu dem Phosphoran XVI.

Die Bildung des Phosphorans XVI erfolgt wahrscheinlich wie die des Dimeren XI über das Carben X, das aus dem intermediär auftretenden Allen IX entsteht. Weitere Abfangreaktionen der durch langsame thermische Zersetzung des Oxaphosphetans VIII erzeugten Zwischenstufen IX/X sind bisher mißlungen. Bis auf das oben genannte Beispiel war die Dimerisierung immer die weitaus schnellste Reaktion.



Teil II

Während die Carbene XVII gut untersuchte reaktive Zwischenstufen darstellen und seit langem in der Organischen Synthese äußerst vielseitige Verwendung finden, sind Beispiele der homologen ungesättigten Carbene XVIII, insbesondere deren korrespondierende heterosubstituierte und funktionalisierte Vertreter noch weitgehend unerforscht.

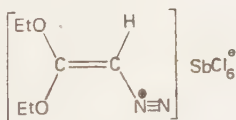


XVII

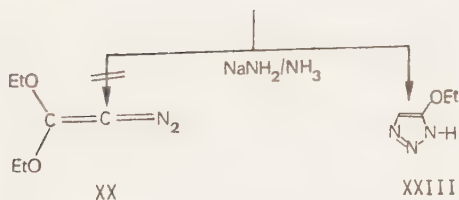


XVIII : n=0-∞

Daher wurden zunächst Vinyl Diazoniumsalze als mögliche Vorläufer zur Erzeugung heterosubstituierter Alkylidencarbene XVIII ($n=0$) untersucht. Alle Bemühungen zur Darstellung der Diazoallenvorstufe XX des Diethoxyvinylidens XXI aus 2.2-Diethoxy-1-ethendiazoniumhexachloroantimonat XIX in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid als Base schlugen jedoch fehl. Anstelle des durch "Onium"-Umlagerung aus XXI zu erwartenden Diethoxyacetylens XXII entstand 1H-1,2,3-Triazol XXIII.

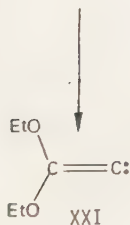


XIX

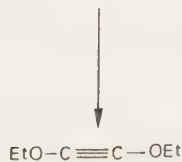


XX

XXIII

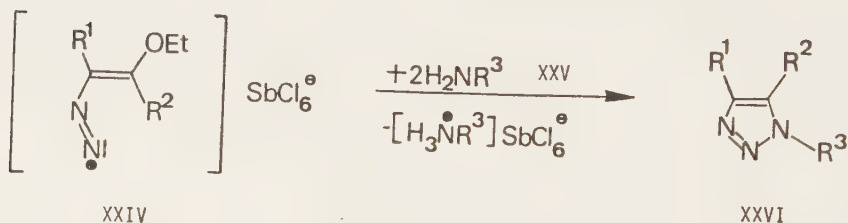


XXI



XXII

Ein eingehendes Studium der Umsetzung von Vinyl diazoniumsalzen XXIV mit primären Aminen XXV ergab, daß diese Reaktion eine neue, besonders einfache Variante zur Herstellung von 1H-1,2,3-Triazolen XXVI darstellt, die eine nahezu freie Wahl der Aminkomponente erlaubt.

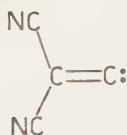


	R ¹	R ²
A	H	OEt
B	4-O ₂ NC ₆ H ₄	Piperidyl

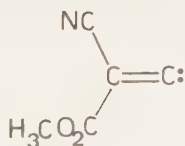
	R ³
a	H
b	CH(CH ₃) ₂
c	Cyclopropyl
d	Cyclopentyl

	R ³
e	Cyclohexyl
f	Benzyl
g	3.4.5.-Trimethoxybenzyl
h	2-Furfuryl

Aufgrund der $O/C(CN)_2$ -Analogie kann Dicyanovinyliden XXVII als CO-Equivalent aufgefaßt werden und ist daher von besonderem Interesse. Daher wurde 2.2-Diazo-1-cyan-acrylsäuremethylester XXX als potentielle Vorstufe von 1-Carbomethoxy-1-cyano-ethenylidencarbon XXVIII untersucht.

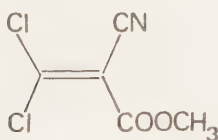


XXVII

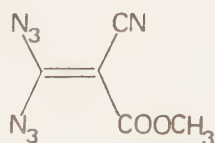
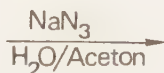


XXVIII

XXX entsteht aus 2.2-Dichlor-1-cyan-acrylsäuremethylester XXIX mit Natriumazid in nahezu quantitativer Ausbeute.

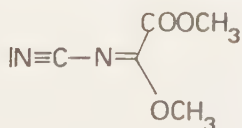


XXIX



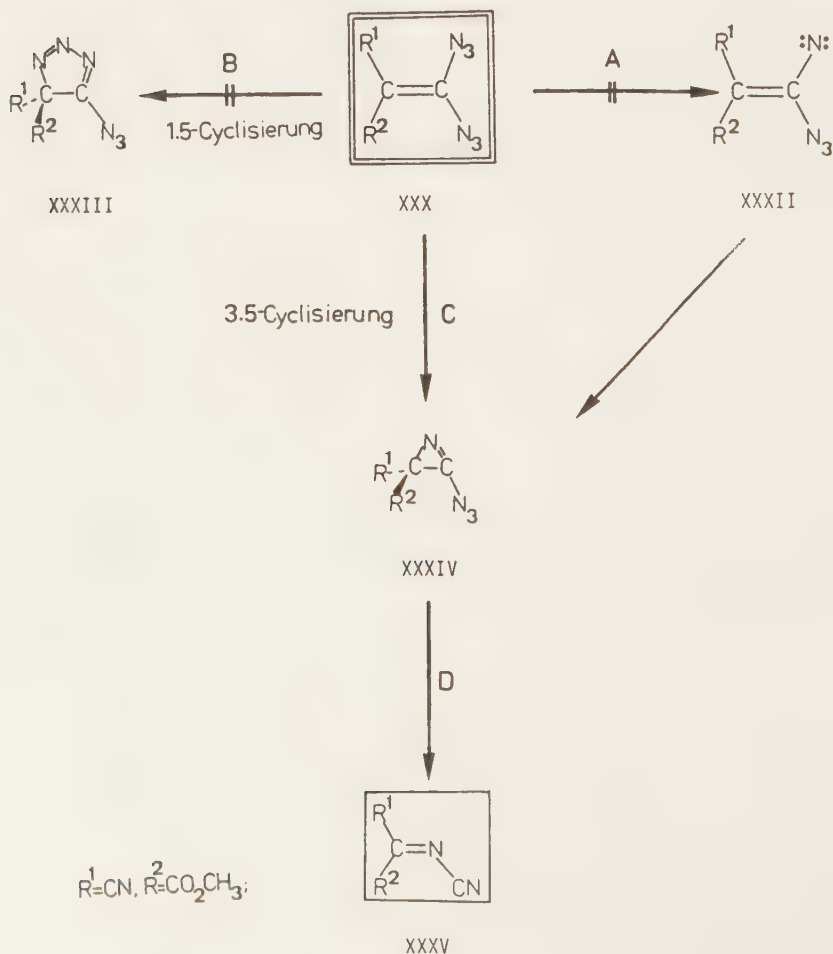
XXX

Das geminale Vinyl diazid XXX zersetzt sich beim portionsweisen Eintragen in nahezu siedendes Methanol unter heftiger N_2 -Entwicklung zu Oxalsäuredimethylester-N-cyanimid XXXI.

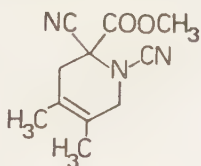


XXXI

MNDO-Rechnungen weisen darauf hin, daß das geminale Vinyldiazid XXX thermisch zunächst einen 3.5-Ringschluß unter gleichzeitiger N_2 -Eliminierung eingeht (Weg C). Das so entstandene Azido-azirin XXXIV bildet dann unter weiterer N_2 -Abspaltung und Umlagerung das N-Cyanimido-mesoxalsäuremethylesternitril XXXV, das schließlich durch Addition von Methanol und Eliminierung von Blausäure XXXI liefert. Energetisch ungünstig dürfte jedoch eine 1,5-Cyclisierung (Weg B) und die Bildung eines Vinylnitrens XXXII (Weg A) sein.

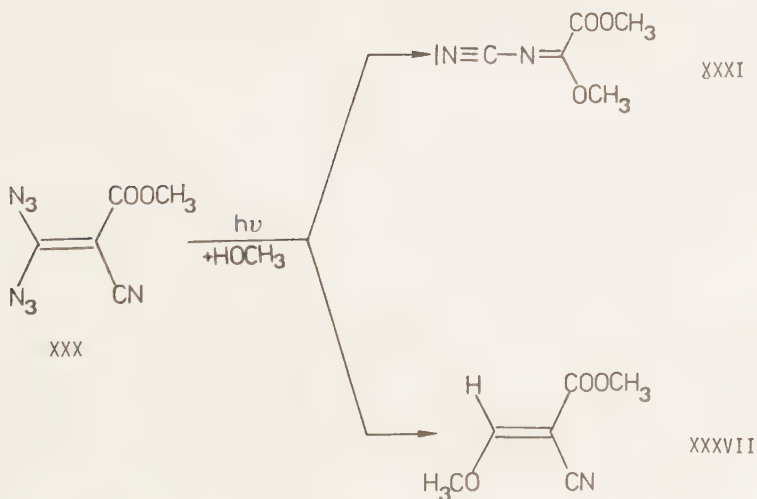


Das intermediär auftretende XXXV kann außerdem mit 2,3-Dimethylbutadien in einer DIELS-ALDER-Reaktion abgefangen werden. Dabei erhält man das 2-Carbomethoxy-1,2-dicyano-4,5-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin XXXVI.

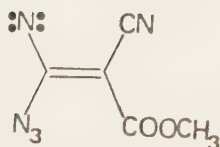


XXXVI

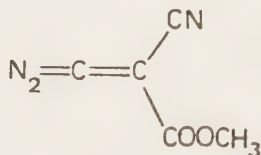
Die Bestrahlung einer methanolischen Lösung von XXX bei -30°C liefert neben dem thermischen Produkt XXXI (70 %) das Photoprodukt XXXVII.



Der E-Methoxymethylen-cyanessigsäuremethylester XXXVII entsteht MNDO-Berechnungen zufolge wahrscheinlich über die Nitrenzwischenstufe XXXII. Diese liefert dann in einer WOLFF-analogen Umlagerung mit synchroner N_2 -Eliminierung über das Diazoallen XXXVIII das Photoprodukt XXXVII.

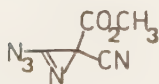


XXXII

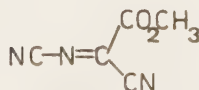


XXXVIII

Das thermische Produkt XXXI entsteht wahrscheinlich durch Cyclisierung des Nitrens XXXII. Das so entstandene Azidoazirin XXXIV zerfällt dann unter N_2 -Abspaltung und Umlagerung in das Mesoxalsäurenitril XXXV, das dann, wie beschrieben, mit Methanol als Lösungsmittel nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus XXXI ergibt.



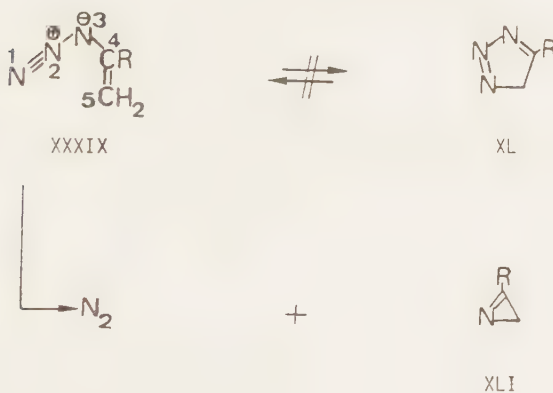
XXXIV



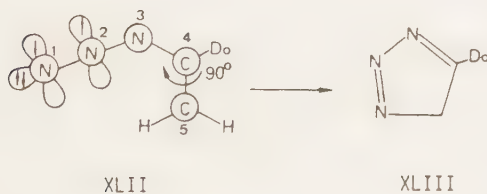
XXXV

Der photochemische und thermische Zerfall des geminalen Vinylidiazids XXX unterscheiden sich folglich darin, daß unter thermischen Bedingungen die Bildung einer Nitrenzwischenstufe XXXII energetisch ausgeschlossen werden muß, wogegen die Bildung von XXXII unter photochemischen Bedingungen möglich ist.

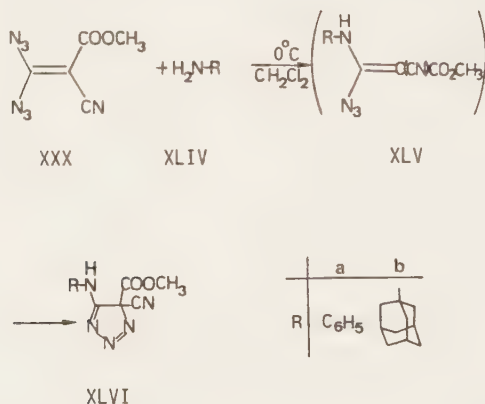
Vinylazide XXXIX cyclisieren im allgemeinen nicht zu 4H-Triazolen XL. Stattdessen bilden sie unter N_2 -Abspaltung 2H-Azirine XLI.



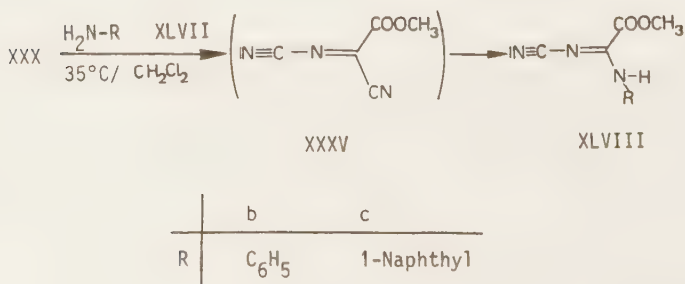
Durch Einführen eines Elektronendonors (Do) in Position C-4 wird die Nucleophilie an C-5 des Vinylazids XLII erhöht und die Rotationsbarriere um die C=C-Doppelbindung erniedrigt. Ein 1,5-Ringschluß von XLII zum korrespondierenden 4H-Triazol XLIII sollte jetzt möglich sein.



Setzt man das geminale Vinyl Diazid XXX in Dichlormethan bei 0°C mit primären Aminen XLIV um, so entstehen überraschend glatt die 4H-Triazole XLVI. Wir nehmen an, daß XXX unter diesen Bedingungen mit den Aminen in einer nucleophilen Substitutionsreaktion zunächst die Donor-substituierten Vinylazide XLV liefert, die dann spontan zu XLVI cyclisieren.

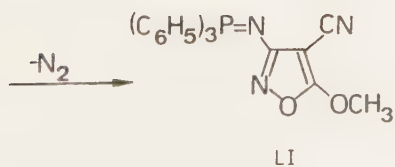
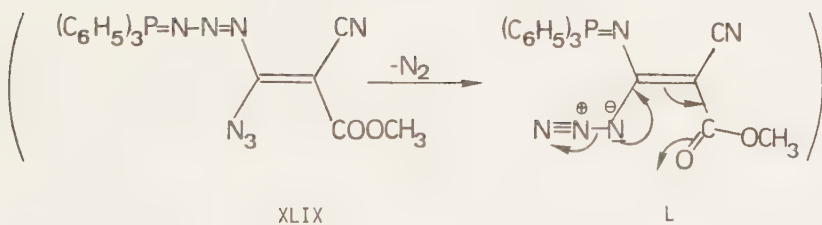
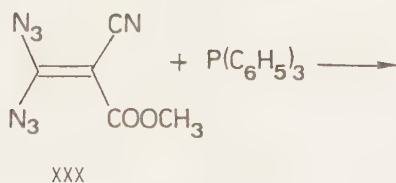


Bei 35°C reagiert XXX vollständig anders. Unter diesen Bedingungen zersetzt es sich thermisch sehr rasch und man erhält nach zweifacher N₂-Eliminierung und Umlagerung intermediär zunächst das N-Cyanimido-mesoxalsäuremethylesternitril XXXV, das schließlich durch Addition der Amine XLVII und Eliminierung von Blausäure die N-Cyano-N'-aryl-oxalsäuremonomethylesteramide XLVIII liefert.

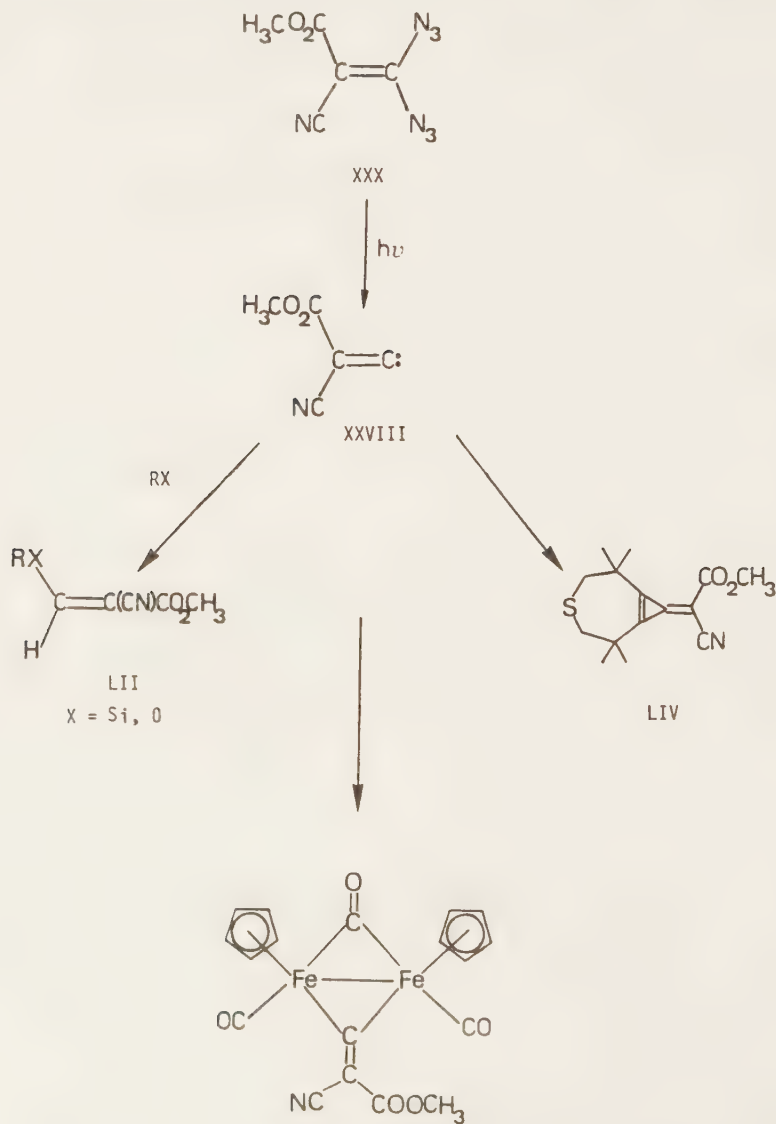


	b	c
R	C ₆ H ₅	1-Naphthyl

Triphenylphosphan reagiert mit XXX über das Phosphazid XLIX und Azido-phosphinimin L zu 4-Cyano-5-methoxy-isoxazol-3-ylimino-triphenylphosphoran (LI).



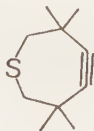
Das erstmals in Substanz isolierte geminale Vinyldiazid XXX kann als potentielle Vorstufe von 1-Carbomethoxy-1-cyano-ethenylidencarben XXVIII betrachtet werden.



Unter geeigneten photochemischen Bedingungen sollte es daher möglich sein, dieses funktionalisierte Carben über Insertionsreaktionen in die H-O- bzw. H-Si-Bindungen von Alkoholen und Silanen als Photo-Produkte (LII) abzufangen.

Metallcyanovinyliden-Komplexe sind kaum bekannt. Eine Schwierigkeit bei der Synthese einer großen Anzahl derartiger Komplexe besteht darin, daß Cyanovinylidene bisher nicht als freie Liganden für die Umsetzung mit geeigneten Übergangsmetallkomplexen zur Verfügung stehen. Die Bestrahlung des geminalen Vinylazids (XXX) in Gegenwart von geeigneten Übergangsmetallkomplexen sollte zu derartigen Metallcyanovinyliden-Komplexen, wie zum Beispiel LIII führen.

Gespannte cyclische bzw. elektronenreiche Alkine liefern selbst mit Isocyaniden [2+1]-Cycloadditionsprodukte¹¹⁰⁾. Ein analoges Reaktionsprodukt LIV ist bei der Bestrahlung von XXX in Gegenwart von 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin LV zu erwarten.



LIV

8. Literaturverzeichnis

- 1) H. Dürr und F. Wendorf, Angew. Chem. 86, 413 (1974).
- 2) R.A. Moss und C.B. Mallon, J. Am. Chem. Soc. 97, 344 (1975).
- 3) R.A. Moss und J.R. Przybyla, J. Org. Chem. 33, 3816 (1968).
- 4) E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. 88, 1979 (1965).
- 5) E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. 87, 652 (1965).
- 6) A.G. Anastassiou, R.P. Cellura und E. Ciganek,
Tetrahedron Lett. 1970, 5267.
- 7) R.W. Hoffmann und M. Reiffen, Tetrahedron Lett. 1978, 1107.
- 8) L.W. Christensen, E.E. Waali und W.M. Jones,
J. Am. Chem. Soc. 94, 2118 (1972).
- 9) R.W. Hoffmann, W. Lilienblum und B. Dittrich,
Chem. Ber. 107, 3395 (1974).
- 10) R.W. Hoffmann und M. Reiffen, Chem. Ber. 109, 2565 (1976).
- 11) R.W. Hoffmann, B. Hagenbruch und D.M. Smith,
Chem. Ber. 110, 23 (1977).
- 12) T.B. Patrick, M.A. Dorton und J.G. Dolan,
J. Org. Chem. 43, 3303 (1978).
- 13) Übersicht: R.A. Moss in Carbenes, M. Jones, Jr. und R.A. Moss,
Bd. 1, S. 153, Wiley-Interscience New York 1973.
- 14) R.A. Moss, M.E. Fantina und R.C. Munjal,
Tetrahedron Lett. 1979, 1277.
- 15) N.P. Smith und I.D.R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1978, 1931.

- 16) R.A. Moss und W.C. Shieh, Tetrahedron Lett. 1978, 1935.
- 17) R.A. Moss, C.B. Mallon und C.T. Ho,
J. Am. Chem. Soc. 99, 4105 (1977).
- 18) W.v.E. Doering und W.A. Henderson, Jr.,
J. Am. Chem. Soc. 80, 5274 (1958).
- 19) R.A. Moss, Acc. Chem. Res. 13, 58 (1980).
- 20) R.A. Moss, M. Fedorynsky und W.-C. Shieh,
J. Am. Chem. Soc. 101, 4736 (1979).
- 21) L. Salisbury, J. Org. Chem. 37, 4075 (1972).
- 22) R.W. Saalfrank, W. Paul und P. Schierling,
Chem. Ber. 113, 3477 - 3487 (1980).
- 23) R.W. Saalfrank, W. Paul und H. Liebenow,
Angew. Chem. 92, 740 - 741 (1980).
- 24) P.W. Dillon und G.R. Underwood, J. Am. Chem. Soc. 99, 2435 (1977).
- 25) W.R. Dolbier, Jr., O. Trinidad Garza und B.H. Alsader,
J. Am. Chem. Soc. 97, 5038 (1975).
- 26) K.G. Untch, D.J. Martin und N.T. Castellubi,
J. Org. Chem. 30, 3572 (1965).
- 27) K.G. Untch und D.J. Martin, J. Am. Chem. Soc. 87, 4501 (1965).
- 28) D.J. Pasto, M. Haley und D.M. Chipman, J. Am. Chem. Soc. 100,
5272 (1978). (SCF = Self-Consistent Field; Basissätze: STO-3G,
4-31G).
- 29) H.R. Ward und E. Karafiath, J. Am. Chem. Soc. 90, 2193 (1968).
- 30) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963).
- 31) P. Gronski und K. Hartke, Chem. Ber. 111, 272 (1978).

- 32) R.W. Saalfrank, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1976.
- 33) H.J. Bestmann, K. Roth und R.W. Saalfrank, Angew. Chem. 89, 915 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 877 (1977).
- 34) H.J. Bestmann, J. Pure Appl. Chem. 51, 515 (1979).
- 35) R.W. Saalfrank, E. Ackermann, H. Winkler, W. Paul und R. Böhme, Chem. Ber. 113, 2950 - 2958 (1980).
- 36) E. Vedejs und K.A.J. Snoble, J. Am. Chem. Soc. 95, 5778 (1973).
- 37) J.K. Williams und W.H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. 81, 4269 (1959).
- 38) J.E. Baldwin und R.H. Fleming, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 281 (1970).
- 39) H. Hopf, Nachr. Chem. Techn. 23, 235 (1975).
- 40) H. Hopf, Privatmitteilung.
- 41) C. Mayor und W.M. Jones, J. Org. Chem. 43, 4498 (1978).
- 42) Spektroskopische Daten, siehe exp. Teil.
- 43) E.F. Mooney, in Annual Review of NMR Spectroscopy, Bd. 2, S. 4, Academic Press, London 1969.
- 44) M. Jones, Jr. und R.A. Moss, in Carbenes, Bd. 1 und 2, Wiley Interscience New York 1973.
- 45) W. Kirmse, in Carbene Chemistry, Academic Press New York 1978.
- 46) P.J. Stang, Chem. Rev. 78, 383 - 405 (1978).
- 47) P.J. Stang, Acc. Chem. Res. 11, 107 - 114 (1979).
- 48) P.J. Stang und T.E. Fisk, J. Am. Chem. Soc. 101, 4772 (1979).

- 49) P.J. Stang und T.E. Fisk, J. Am. Chem. Soc. 102,
6813 - 6816 (1980).
- 50) D.Y. Curtin und W.H. Richardson, J. Am. Chem. Soc. 81,
4719 (1959).
- 51) G. Köbrich und W. Drischel, Angew. Chem. 77, 95 (1965).
- 52) W. Kirmse, Angew. Chem. 71, 537 (1959).
- 53) D.Y. Curtin, J.A. Kampmeier und D.R. O'Connor,
J. Am. Chem. Soc. 87, 863 (1965).
- 54) M. Carion, Bull. Soc. Chim. Fr. 210 (1969).
- 55) J.C. Gilbert, U. Weerasooriya und D. Giamalva,
Tetrahedron Lett. 1979, 4619.
- 56) W. Kirmse, O. Schnurr und H. Jendralla, Chem. Ber. 112,
2120 - 2144 (1979).
- 57) a) M.S. Newman und A.O.M. Okorodudu, J. Am. Chem. Soc. 90,
4189 (1968).
b) M.S. Newman, J. Org. Chem. 34, 1220 (1969).
- 58) A. Hassner und R.H. Reuss, J. Org. Chem. 39, 553 (1974).
- 59) M.S. Newman und Z.U. Din, J. Org. Chem. 38, 547 (1973).
- 60) P.S. Skell und A.Y. Garner, J. Am. Chem. Soc. 78, 5430 (1956).
- 61) J.H. Davis, W.A. Goddard III und L.B. Harding,
J. Am. Chem. Soc. 99, 2919 (1977).
- 62) a) S.Y. Delavarenne und H.G. Viehe, Chem. Ber. 103,
1209 - 1215 (1970).
b) H.G. Viehe und S.Y. Delavarenne, Chem. Ber. 103,
1216 - 1224 (1970).
- 63) R. Gompper, J. Schelble und C.S. Schneider,
Tetrahedron Lett. 1978, 3897 - 3900.

- 64) K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel und H.K. Thieme,
Angew. Chem. 88, 311 - 346 (1976).
- 65) R.B. King und M.S. Saran, J. Am. Chem. Soc. 94, 1784 (1972).
- 66) a) H. Reimlinger, A.v. Overstraeten und H.G. Viehe,
Chem. Ber. 94, 1036 (1961).
b) H. Reimlinger, Angew. Chem. 75, 788 (1963).
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 482 (1963).
- 67) a) K. Bott, Angew. Chem. 76, 992 (1964).
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 804 (1963).
b) K. Bott, Tetrahedron 22 1251 (1966).
- 68) K. Bott, Chem. Ber. 108, 402 (1975).
- 69) Übersichten:
a) T.L. Gilchrist und G.E. Gymer in A.R. Katritzky und
A.J. Boulton, Adv. Heterocycl. Chem. 16, 33 (1974).
b) C. Ferri, Reaktionen der organischen Synthese,
S. 748 bis 749, Stuttgart 1978.
- 70) P.V. Finzi und C. Scotti, Atti Accad. Naz. Lincei, Rend.,
Cl. Sci. Fis., Mat. Nat. 41, 204 (1966).
- 71) D. Seebach und D. Enders, Angew. Chem. 84, 1187 (1972).
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 1102 (1972).
a) K. Bott, Angew. Chem. 91, 279 (1979).
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 259 (1979).
b) K. Bott, Angew. Chem. 76, 992 (1964).
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 804 (1964).
- 72) T.W. Campbell und B.F. Day, Chem. Rev. 48, 299 (1951).
- 73) vgl. 69 a) S. 49.
- 74) L. Barash, E. Wasserman, W.A. Yager,
J. Am. Chem. Soc. 89, 3931 (1967).

- 75) G. Smolinsky und C.A. Pryde, J. Org. Chem. 33, 2411 (1968).
- 76) R. Huisgen, Angew. Chem. 92, 979 - 1072 (1980).
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 947 (1980).
- 77) vgl. 76) S. 991.
- 78) G. l'Abbé, Angew. Chem. 87, 831 (1975).
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 775 (1975).
- 79) vgl. 76) S. 994.
- 80) M. Henriët, M. Houtekie, B. Techy, R. Touillaux und L. Ghosez,
Tetrahedron Lett. 1980, 223.
- 81) C. Bernard und L. Ghosez, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1980, 940.
- 82) a) H. Staudinger und J. Meyer, Helv. Chim. Acta 2, 635 (1919).
b) H. Staudinger und E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 861 (1921).
- 81) Y.G. Gbolobov, I.N. Zhmurova und L.F. Kasukhin,
Tetrahedron 37, 437 - 472 (1981).
- 82) vgl. 78) S. 832.
- 83) W. Wiegräbe und H. Bock, Chem. Ber. 101, 1414 - 1427 (1968).
- 84) R.A. Chittenden und L.C. Thomas, Spectrochim. Acta (London) 22,
1449 (1966).
- 85) J. Bödeker, B. Richter und P. Köcknitz, Z. Chem. 20, 418 (1980).
- 86) M.J.S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899, 4907 (1977).
- 87) M.J.S. Dewar, M.L. McKee und H.S. Rzepa,
J. Am. Chem. Soc. 100, 3607 (1978).
- 88) H.F. Schaefer III, Acc. Chem. Res. 12, 288 (1979).
- 89) H. Bock, R. Dammel und L. Horner, Chem. Ber. 114, 220 - 226 (1981).

- 90) J. Demuyck, D.J. Fox, Y. Yamaguchi und H.F. Schaefer III,
J. Am. Chem. Soc. 102, 6204 - 6207 (1980).
- 91) "S. Patai, The Chemistry of the Azido Group",
J. Wiley and Sons, New York 1971, S. 203.
- 92) G.F. Hennion, H.D. Hinton und J.A. Nieuwland,
J. Am. Chem. Soc. 55, 2857 (1933).
- 93) H. Meerwein, G. Heinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil,
J. pr. Chem. 147, 257 (1937).
- 94) H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold und E. Pfeil,
J. pr. Chem. 154, 83 (1939).
- 95) O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und
P. Zeller, Helv. Chim. Acta 40, 1242 (1957).
- 96) K. Roth, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg,
Erlangen, 1977.
- 97) H.J. Bestmann, R.W. Saalfrank und J.P. Snyder,
Angew. Chem. 81, 227 (1969).
- 98) H.J. Bestmann, R.W. Saalfrank und J.P. Snyder,
Chem. Ber. 106, 2601 (1973).
- 99) H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang,
J. Prakt. Chem. 154, 83 (1939).
- 100) K. Bott, Angew. Chem. 91, 279 (1979).
- 101) K. Bott, Tetrahedron 22, 1251 (1966).
- 102) M. Regitz, Chem. Ber. 99, 3128 (1966).
- 103) E. Wedekind, Liebigs Ann. Chem. 378, 288 (1910).
- 104) H. Staudinger und F. Müller, Chem. Ber. 56, 712 (1923).

- 105) D. Borrmann in Houben-Weyl: "Methoden der Organischen Chemie", Bd. VII/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968, S. 408.
- 106) R. Gompper und R. Kunz, Chem. Ber. 99, 2900 (1966).
- 107) D. Borrmann in loc. cit. 105) S. 444.
- 108) D. Danion, Privatmitteilung.
- 109) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1976.
- 110) A. Krebs und H. Kimling, Angew. Chem. 83, 401 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 409 (1971).

LEBENS LAUF

Erich Johann Ackermann

Geboren:	1.8.1951 in Weiden / Opf.
Eltern:	Hans Ackermann und Maria Ackermann geb. Vettori
Volksschule:	1957 - 1961 Rehbühlschule Weiden
Gymnasium:	1961 - 1970 Kepler-Gymnasium Weiden
Bundeswehr:	1.7.1970 - 31.12.1971
Studienbeginn:	Wintersemester 1971/72 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Diplomchemiker-Vorprüfung	Juli 1975
Diplomchemiker-Hauptprüfung	Mai 1978
Diplomarbeit:	Juni 1978 - Mai 1979 bei Prof. Dr. R.W. Saalfrank
Dissertation:	Juni 1979 - Mai 1981 bei Prof. Dr. R.W. Saalfrank

Copy - Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131 - 26197